

高圧力実験仕様に設計されたコイル振動型超伝導量子干渉素子磁束計の開発

著者	入江 邦彦
その他のタイトル	Development of vibrating-coil SQUID magnetometer for high pressure experiments
学位授与年度	令和2年度
学位授与番号	17104甲工第503号
URL	http://hdl.handle.net/10228/00007922

博士学位論文

高圧力実験仕様に設計された コイル振動型超伝導量子干渉素子磁束計の開発

Development of vibrating-coil SQUID magnetometer
for high pressure experiments

2020 年度

工学府 先端機能システム工学専攻

入江 邦彦

目次

第1章 序論	……3
～超伝導物性研究における高圧力実験の重要性について～	……3
第2章 高圧力下磁気測定	……7
2-1 高圧力発生装置	……7
2-2 磁気測定の諸原理	……9
2-3 高圧力下磁気測定の分類	……15
第3章 コイル振動型SQUID磁束計について	……18
3-1 SQUID-VCM の基本構造	……18
3-2 高圧力発生部と検出コイル	……19
3-3 コイル振動部とコイル振動の効果	……22
3-3-1 SQUID の温度ドリフトの排除	……22
3-3-2 アクチュエータ及びアクチュエータ駆動回路	……24
3-4 超伝導マグネット	……26
第4章 本研究の目的	……27
第5章 コイル振動型SQUID磁束計の開発	……29
5-1 独自式SQUID-VCM	……29
5-2 SQUID-VCMのシステムアップグレード	……35
5-2-1 要素技術開発① NiCrAl-CuBe複合ガスケット	……35
5-2-2 要素技術開発② 永久電流モード付 超伝導マグネット	……38
5-2-3 要素技術開発③ コイル振幅評価手法	……41
5-2-4 要素技術開発④ 測定温度域の拡大	……52
5-2-5 要素技術開発⑤ コイル振動制御機構	……56
5-2-6 要素技術開発⑥ アクチュエータ駆動アンプ	……58

第6章 物性測定例	……66
6-1 単一元素超伝導体 Lead (Pb)	……66
6-2 単一元素超伝導体 Vanadium (V)	……68
6-3 Se含有系有機強磁性体 IBPSSEt	……71
第7章 結言	……76
参考文献	……78
謝辞	……86
公表済み学術論文および登録済み特許のリスト	……87

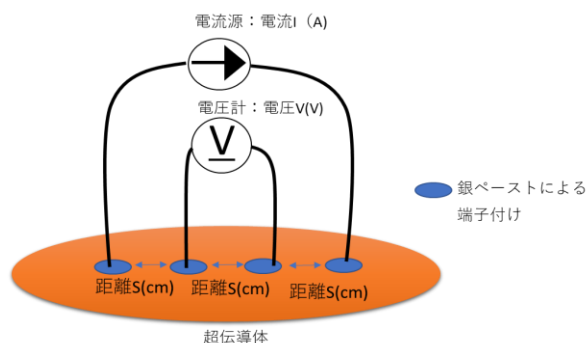
第1章 序論

遍歴電子系における強磁性の発現は、物質科学における重要なテーマの一つであり、電荷とスピンの相関がその問題を複雑にしている [1]。高圧力下における遍歴電子強磁性の物理学的挙動はしばしば構造相転移と共に変化するが、10 万気圧を超える高圧力下での磁気転移温度は電気抵抗測定で評価されることが多い。高圧力下における超伝導研究の分野でも、磁気測定より電気抵抗測定が研究を牽引しており、圧力誘起室温超伝導の発見によって注目されている水素化物系高温超伝導体の研究ではその傾向が顕著である。以下、超伝導物性研究における高圧力実験の重要性を説明し、高圧力下磁気測定が置かれている現状について解説する。

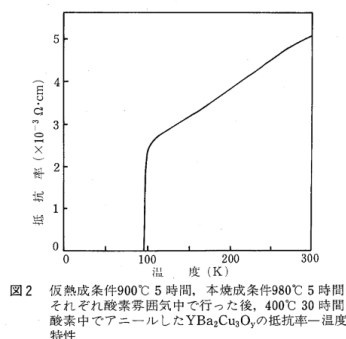
～超伝導物性研究における高圧力実験の重要性について～

超伝導の歴史は、1911 年 オランダの物理学者ヘイケ・カマリン・オネスが、4.2 K で水銀の電気抵抗の消失を発見したことから始まる [2]。この特異な電気特性から、超伝導状態 (superconductivity state, 超伝導状態になる臨界温度を以下、超伝導転移温度 T_c とする) と呼称され、錫 (Sn: $T_c = 3.722$ K) や鉛 (Pb: $T_c = 7.2$ K) など様々な物質の超伝導状態の発見がなされている。

超伝導を検証するには、ゼロ電気抵抗とマイスナー効果の観測が必要である。電気抵抗の測定では、4 端子測定法 (図 1) を用いることで接触抵抗、測定線の影響を排除した測定となるものの、電圧測定や電流印加端子の作成技術が測定上の限界となる残留抵抗を決める。また測定試料にペーストで測定端子を接触させる接触法となってくるため、微小結晶の場合には、試料作製に対しても熟練技術が必要となる。



(a)



(b)

図 1. 4 端子法による電気抵抗測定例

(a): 測定原理図 [3] より転用, (b): 測定結果例 [4] より転用

また、金属材料を測定対象とした場合には、電磁誘導作用により発生する渦電流を利用した非接触の測定方法(図 2)もあるが、ゼロ抵抗による渦電流と磁束排斥のマイスナー効果による応答が混在するため超伝導物性の評価として不向きである。



一方、マイスナー効果の測定は、外部磁場に対する遮蔽表面電流に由来する反磁性を観測するものであり、まさに非接触測定である。反磁性の大きさから超伝導体の体積分率(volume fraction)を評価することができる。また、部分的な超伝導も取りこぼしなく評価することができ、合成初期段階の研究で有効である。いずれにしても素性の良い超伝導体の超伝導転移状態は、ゼロ電気抵抗とマイスナー効果の両方によって同定されなければならない。

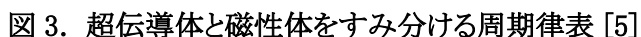


図3に超伝導転移温度 T_c の情報を記載した周期表を示す [5]。そこには、大気圧下で超伝導を示す元素 (橙色, 29種) と、高圧下で超伝導を示す元素 (水色, 24種) が色分けされている。先に述べた Sn, Pb は大気圧下で超伝導状態を示すが、シリコン (Si) は圧力下で超伝導状態 ($T_c = 8.2 \text{ K} @ 15.2 \text{ GPa}$) となる。またバナジウム (V) は圧力下で超伝導転移温度の上昇 ($T_c = 5.38 \text{ K} @ 0 \text{ GPa} \rightarrow T_c = 16.5 \text{ K} @ 120 \text{ GPa}$) を示すなど、物質により振る舞いが異なる。

この様に、圧力印加は、物質の結晶構造・組織構造を変化させ、電子状態を操作できる手段となっており、圧力領域が広いほど、新奇物性探索の可能性が高まる (図 3)。

次に、図 4 に示す超伝導転移温度 T_c の年代別の推移 [6] を眺めてみる。著しく T_c が上昇したのは、1986 年の La 系銅酸化物超伝導体を契機とする研究においてである。例えば常圧力で 130 K を超える T_c を有する Hg 系銅酸化物超伝導体は、高圧力下で T_c が 150 K (正確には $153 \text{ K} @ 15 \text{ GPa}$ [7]) を超える [7, 8]、静水圧性が劣る実験で T_c を電気抵抗のオンセットで評価し研究では T_c は 160 K を超える ($164 \text{ K} @ 30 \text{ GPa}$ [9], $166 \text{ K} @ 23 \text{ GPa}$ [10]) と報告されている [9, 10]。また、銅酸化物超伝導体が CuO_2 面の c 軸積層構造を有していることに着目し、静水圧縮効果とは異なる異方的収縮を期待した実験 [11–14] もあり、超伝導発現機構の解明とも絡め研究が進められている。このように、銅酸化物超伝導体の分野でも、高圧力実験は、 T_c 上昇を期待した人為的構造操作実験という位置づけとともに、超伝導発現の機構解明の研究として注目されている [15, 16]。

2015 年に硫化水素 H_2S (高圧相は H_3S) の高圧力下における超伝導が見つかるまでの間、一番高い T_c は 10 GPa を超える圧力下で Hg 系銅酸化物超伝導体 (通称 Hg-1223) において実現されたものであった [7–10]。実は、それまでの過程で開発されてきた高圧実験技術は、銅酸化物超伝導体以外に、エキシトンモデル [17] に触発された有機超伝導体 [18]、鉄系超伝導体 [19] などでも活用され物理学の進展に重要な役割を果たしてきた。極めつけは、前述の H_2S の超伝導発見 [20] であり、200 K を超える T_c は BCS 系超伝導 (フォノンを介した電子対形成による超伝導物質群) の潜在的可能性を再認識させることになった。そして、遂に、2019 年、200 GPa という超高圧環境下において LaH_{10} が 260 K で超伝導状態を示し、室温超伝導の実現が目前に迫っている [21]。

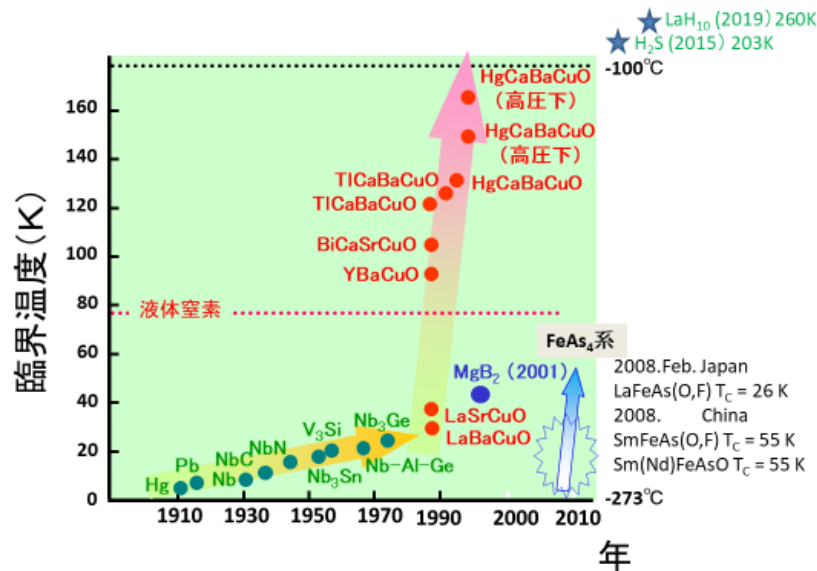


図 4. 超伝導転移温度の年代的変遷 [6]

このように超伝導体の研究は、新規物質開拓、系統的な誘導体の合成とその物性評価、そして理論研究とのタイアップによるメカニズムの解明によって発展を続けてきた。その研究の歴史の中で、素性が確かな代表的な超伝導体に対する「静水圧力下での超伝導転移温度の操作」は、今や典型的物性研究手法の一つとして広く認知されるところとなっている。

ここで、超伝導物性研究における高圧力実験の問題点を掲げて第1章と閉じる。「その物質がどの温度以下で超伝導になるか？」を検証する時、検証されるべき特性は「ゼロ電気抵抗」と「マイスナー効果」である。上述の超伝導体における高圧実験を振り返ったとき、圧力値が上昇するにつれて試料体積が減少するため、示量性の物理量である磁化(磁束)の方が電気抵抗に比べて、その技術的困難度が急に上昇する。実際、 H_2S の超伝導発見の論文も投稿当初は磁気測定の結果はなく、実際、発表原稿には1つの圧力値での測定結果しか報告されていない[20]。また LaH_{10} についてはいまだマイスナー効果の測定がなされておらず、米国のグループが Phys. Rev. Lett. [21]で成果を発表する前、別の雑誌で独国のグループ[22]と競い、共にそこで論文発表に至らなかったのは、マイスナー効果の測定がなかったことが原因の一つと推測される。このような状況の中、超伝導量子干渉素子(Superconducting Quantum Interference Device: SQUID)を用いて、「高圧力下磁気測定の精度向上」ならび「圧力領域の拡大」のための技術開発を継続していく必要を感じる。

第2章 高圧力下磁気測定

2-1 高圧力発生装置

“圧力”の定義は、応力をその受圧面積で割ったものである。圧力の単位は Pa(パスカル)であり、SI 組立単位で表すと N/m^2 である。大気圧は 0.1 MPa であり、太平洋の最深部(マリアナ海溝, 水深 10 km)の水圧は 0.1 GPa である。前章で述べた銅酸化物超伝導体の圧力実験で、各グループが競争し合う圧力領域は >10 GPa であり、それは大気圧の 10 万倍、つまり 10 万気圧となる。物性実験で使用されている高圧力発生装置は、圧力領域によって主に 3 つのタイプに分類される。以下に各圧力発生装置について説明する。

① ピストンシリンダ型圧力セル(Piston Cylinder Cell, 図 5(a) [23]:以後 PCC):最大到達圧力 ~ 2 GPa

PCC 自体は細長く、試料空間が直径 8.6 mm である市販の SQUID 磁束計(Quantum Design 社製 MPMS)への挿入が可能である。PCC 中の試料体積は $10^2\text{--}10^3 \text{ mm}^3$ であり、他の高圧発生装置のそれよりも数桁大きく、各種測定(電気抵抗, 磁気測定, 比熱測定, ESR など)に利用されている [24]。

② キュービックアンビルセル(Cubic Anvil Cell, 図 5(b) [25]:以後 CAC):最大到達圧力 ~ 15 GPa

CAC は 6 つのアンビルを通じて、応力伝達媒体中に格納された試料に等方的な応力を印加することができ、良質の静水圧を実現することができる。電気抵抗, 磁気測定, NMR 測定に使用される。しかし、CAC 自体の体積は小さいものでも 10 cm 角と大きく、また応力印加装置も大きくなるため、極低温環境下の実験となると、多くの寒剤を準備することのできる大規模研究機関に限られる。Hg 系銅酸化物超伝導体でゼロ抵抗の測定を可能にしている高圧発生装置である [7, 8]。

③ ダイヤモンドアンビルセル(Diamond Anvil Cell, 図 5(c) [26]:以後 DAC):最大到達圧力 >100 GPa

10 GPa 以上の高圧実験には、通常 DAC が使用される。圧力発生装置は対向に配置されたダイヤモンドアンビルの間にガスケットと呼ばれる板材を挟み込む構造となっている。ダイヤモンドアンビルで押し込まれる領域の中心に、ダイヤモンドアンビルの先端径(キュレットサイズ)の半分以下の試料空間を用意し、そこに試料と圧力媒体と圧力マーカーを封入する。圧力値は、ルビー蛍光法 [27]を用いられることが多い。試料空間のサイズは $10^{-3}\text{--}10^{-2} \text{ mm}^3$ であり、測定対象の信号強度が試料体積に比例する磁化測定の場合、この極小試料体積という条件は測定精度を決める要素の 1 つになる。

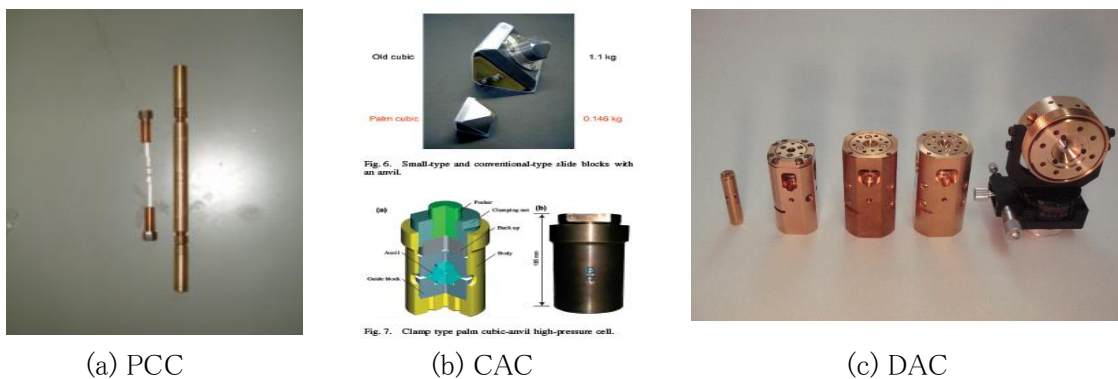


図 5. 物理測定に使用されている各種高圧力発生装置

図3で示したように、118種の元素の内、常圧環境下に限定しなければ、約半分の元素が超伝導を示す。しかし、一般に高圧下で超伝導を示す元素は、10 GPa以上の超高压を必要とする。このように今後、未踏の分野を開拓していくには、静水圧性を多少犠牲にしても、より高い圧力下における物性測定が必要になってくることは否定できない。つまりは、10 GPa以上の圧力域を視野に入れた「DACを用いた物性測定技術」の開拓が益々重要となる

実際のところ、ダイヤモンドは光を透過するため、X線構造解析実験やラマン・赤外分光などの光学実験に適している。特に放射光の普及によって、X線構造解析実験は大きく進歩している。中性子回折は試料体積を必要とするため、10 GPa辺りが閾値になっている。電気抵抗測定は、熟練度を要する電極端子付けさえうまくいけば100 GPaをカバーする。最近では、ダイヤモンドがホウ素ドープによって電気伝導を有することを利用して、ダイヤモンドアンビル表面に電極を装着するなどの技術革新が起こっている[28]。一方で、DACを用いた磁気測定では、試料体積の少ないことが技術開発のブレークスルーを足踏みさせている。一例として、表1に固体酸素の温度圧力相図と各種高圧力実験の最高圧力の概要を示す[29]。磁気信号が小さい場合には特に、他の実験に比べて以下に磁気測定の圧力範囲がいかに狭いかが見て取れる。

表 1. 固体酸素の高圧力実験の概要 [29]

Methods	P_{\max} (GPa)	Reference
X-ray diffraction	133	G. Weck <i>et al.</i> , Phys. Rev. Lett. 102 , (2009) 255503.
Optical meas.	132	S. Desgreniers <i>et al.</i> , J. Phys. Chem. 94 , (1990) 1117–1122.
Neutron diffraction	9.5	I. N. Goncharenko <i>et al.</i> , Phys. Rev. Lett. 94 , (2005) 205701.
Raman spectroscopy	134	A. F. Goncharov <i>et al.</i> , Phys. Rev. B. 68 , (2003) 100102.
Infrared spectroscopy	92	Y. Akahama <i>et al.</i> , Phys. Rev. B 61 , (2000) 8801–8805.
Electric transport	100	K. Shimizu <i>et al.</i> , Nature 393 , (1998) 767–769.
Magnetic meas.	0.8	R. J. Meier <i>et al.</i> , J. Phys. C: Solid State Phys. 15 (1982) 1015.
Magnetic meas.	3.3	M. Mito <i>et al.</i> , J. Appl. Phys. 115 (2014) 013903.

2-2 磁気測定 of 諸原理

表 2 に各種磁気測定の特徴をまとめる。磁気測定は大別すると、磁気モーメントの大きさを検出する静磁気測定 (以下, DC 測定) と周期的外場に対する動的磁気応答を検出する交流磁気測定 (以下, AC 測定) に分類することができる。

DC 測定は、磁化率の温度依存・磁場依存の挙動により、化合物の基本的な磁気的性質 (常磁性, 反磁性, 磁気的相互作用など) の評価に用いられている。より高度な極低温・高磁場条件下における測定は、最近まで物理学者の協力なしでは踏み込みにくい分野であったが、近年は化学者が各自の研究室で 0.5 K・10 T (テスラ) という極低温・高磁場環境を実現し (パルス強磁場を必要とする領域は難しいが), 比較的容易に測定できるようになってきている。AC 測定は動的磁化過程を評価する測定法で、ナノサイズ磁石の磁気特性解析に必須のデータであり、その測定は 10^{-1} Hz ~ 1 kHz の領域を SQUID 方式の装置 (Quantum Design 社 MPMS 等) で、10 Hz ~ 10 kHz の領域を電磁誘導方式の装置で対応するというすみ分けができています。

表 2. 各種磁気測定方法の比較 [30]

大分類	中分類	小分類	測定物理量	測定感度 (emu)	特徴
静磁気 (DC)測定	力学的方法	磁気天秤型	鉛直磁気力	10 ⁻⁶	電気系・機械系がシンプル ゼロ磁場の測定不可
		磁気振子型	水平磁気力	10 ⁻⁶	重力による影響を受けない
		カンチレバー	トルク	<10 ⁻¹⁰	強磁場測定に有効
		キャパシタンス法	鉛直磁気力	10 ⁻⁶	発熱が少なく極低温向き
	電磁誘導法	引き抜き法	誘導起電力	10 ⁻⁵	強磁場・高圧・低温測定に有効
		試料振動法	誘導起電力	10 ⁻⁶	位相検波が使用できる
		コイル振動法	誘導起電力		位相検波が使用できる
	SQUID法	静磁気法	磁束変化	10 ⁻⁸	高精度。最も汎用的な磁化測定方法
		試料振動法	磁束変化	10 ⁻⁸	位相検波が使用できる
		コイル振動法	磁束変化	<10 ⁻⁹	位相検波が使用できる
交流磁気 (AC)測定	電磁誘導法		誘導起電力	10 ⁻⁷	高周波数域の測定に有効
	SQUID法	超電導磁束変換	磁束変化	10 ⁻⁸	低周波数域の測定に有効

力学的方法は、磁化した磁性体が電磁石の磁極間の非一様な磁界によって受ける磁気力を測定するものである。代表的なものとして、重量を計る天秤を利用した磁気天秤型磁力計 (ファラデー法) がある。電磁石の間に試料を吊るし、もう一方に引き戻しコイルを用意し、その中に永久磁石を吊り下げる。天秤がバランスを取るように引き戻しコイルに電流を流し、その電流の大きさから力の大きさを測定する。

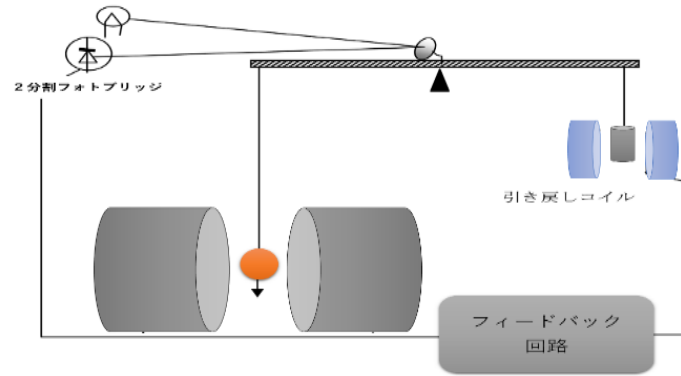


図 6. 磁気天秤の原理の概略図

一方、磁気振り子型磁力計では水平面内に働く力を測定するため、磁気力のみを測定する。最近では、力の検出手段として、歪ゲージ(通称、ロードセル)を使用する方法がある。その中で小型カンチレバーは、強磁場下での測定に利用できる。高い固有周波数をもつこともあって、パルス強磁場下でも使用が可能で、電子スピン共鳴にも利用されている。また、平行平板コンデンサの静電容量の変化を通じて磁気力を測定する方法(キャパシタンス法)もある。この方法は、試料の移動による摩擦や誘導電流による発熱がないこともあり、極低温領域での静磁気測定に利用されている。

電磁誘導法では、検出コイルを貫く磁束の変化を妨げる方向に生じる誘導起電力を誘導電圧の形で測定する。均一磁場中での物質の磁化 M の大きさや、検出コイルとの相対位置が時間的に変化すると、検出コイルには検出コイルを貫く磁束 ϕ の時間変化に比例した誘導起電力 V が生じる。 M は上式の時間に対する積分値として求められる。この誘導起電力を発生させる方法は多様である。

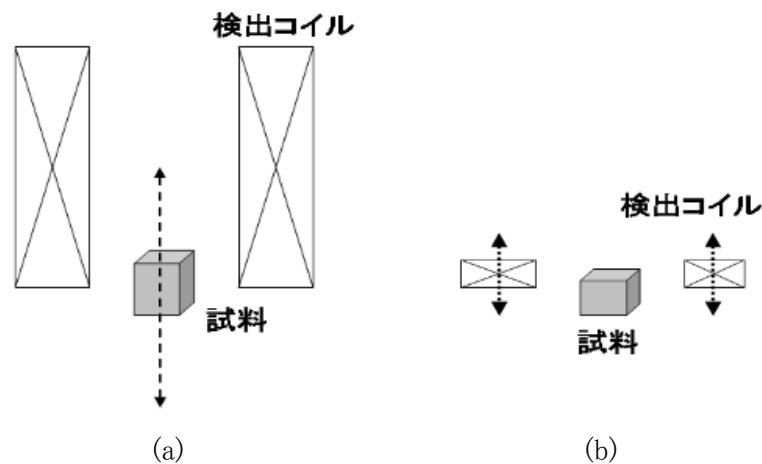


図 7. 試料振動型磁束計 VSM(a)と コイル振動型磁束計 VCM(b) [30]

一般的な磁気測定として、具体的には、以下の4パターンが考えられる。

- (i) 試料を検出コイルの中で振動させる Vibrating Sample Magnetometer (VSM) 法
- (ii) 検出コイルを試料周辺で振動させる Vibrating Coil Magnetometer (VCM) 法
- (iii) 試料を検出コイルの中である方向に移動させる(引き抜き法)
- (iv) 磁場を変化させる(パルス磁場測定, 交流磁化率測定)

(i)と(ii)では誘導電圧は時間に対して周期的に変動するが、(iii)では周期的な時間変化を示さない。(iv)については、パルス磁場を使う場合は非周期的時間変化を示し、それを時間積分することで磁化を算出できる。(iv)で交流磁場を用いたときも V は周期的な時間変化を示し、交流磁化率を与えることになるが、これは DC 測定の範疇ではない。

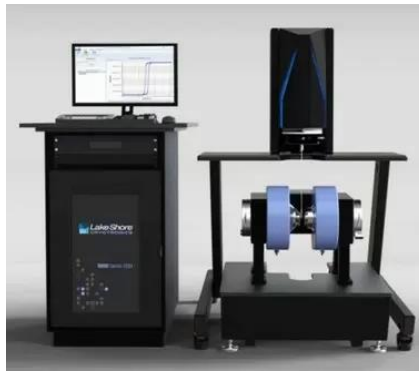


図 8. 振動試料型磁力計 (Lake Shore 社) [31]

試料振動型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) は、磁化した試料を一定周波数で振動させたとき、コイルが磁束の変化を検出し、そのときの誘導電圧が試料の磁化に比例することを利用する。振動振幅は位相検波によって算出され、その際、電源ノイズなどのノイズ成分と分離抽出できるのが長所である。また試料を固定して検出コイルを振動させる方法を、コイル振動型磁力計 (Vibrating Coil Magnetometer, VCM) という。薄いコイルをわずかに振動させるような場合は、試料からの磁束の変化が一番大きな位置付近で振動させる。しかし、試料と同じ高さに検出コイルを置くことは必ずしも得策ではない。この方法は、試料と検出コイルを空間的に離して配置せざるを得ない場合に効果的であるが、VSM ほどは普及していない。[31]



図 9. 振動コイル型 SQUID 磁束計 (SQUID-VCM) [32]

引き抜き法と呼ばれる測定法は、昔から多くの強磁場施設で強磁場下での磁化曲線測定に利用されてきた。強磁場超伝導マグネットなどの掃引速度が遅い磁石を用いても、効率よく実験できる。MPMS もこの引き抜き法に分類される。

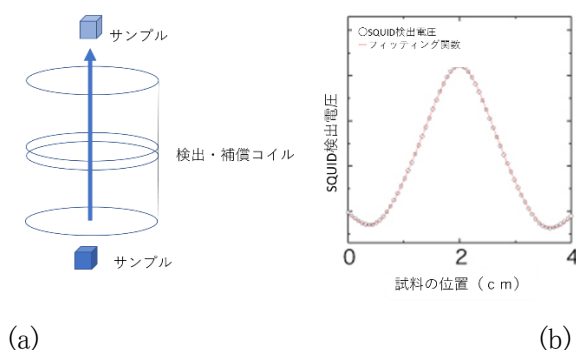


図 10. MPMS の引き抜き測定の実理

(a): 概略図, (b): 測定データ

SQUID は磁束 ϕ の変化を直接測定することのできる超伝導弱結合 (ジョセフソン結合) 素子であり、接合間を流れるトンネル電流の位相差が磁束の数に応じて変調される。SQUID 両端電圧は磁束の変化に対して周期的な特性を持つ。SQUID 磁束計は、上記の原理を利用し、磁性体がつくる磁束の本数を量子磁束 $\Phi_0 (= 2.06783461 \times 10^{-15} \text{ Wb})$ を単位として測定するものである。

SQUID 磁束計の基本構造は、磁束検出部の SQUID、測定したい場所の磁場を磁束検出部に伝える磁束変換回路 (動作時、ここには超伝導電流が流れる)、そして SQUID からの電圧信号を取り出すための電子回路から構成される。SQUID 両端電圧と磁束の変化の間の非線形的特性を線形化するため、フィードバックモードを使うのが一般的である。このような磁束固定回路 (Flux Locked Loop, FLL) と一般に呼ばれる零検出法によって、 Φ_0 の百分の一程度の検出感度を得ることができる。測定感度は、他の汎用的測定法より優れている。

SQUID には, 超伝導リング中のジョセフソン接合の数が 1 つの rf-SQUID と2つの dc-SQUID の2種類が存在する。

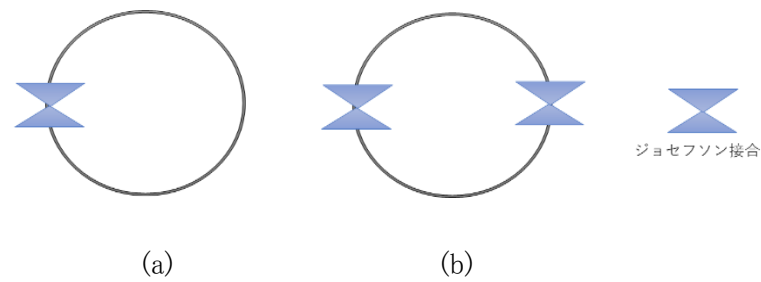


図 11. rf-SQUID (a) と dc-SQUID (b)

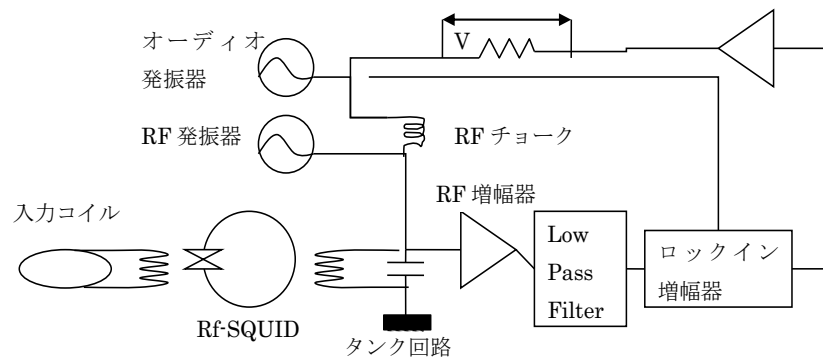


図 12. rf-SQUID 測定ブロック図

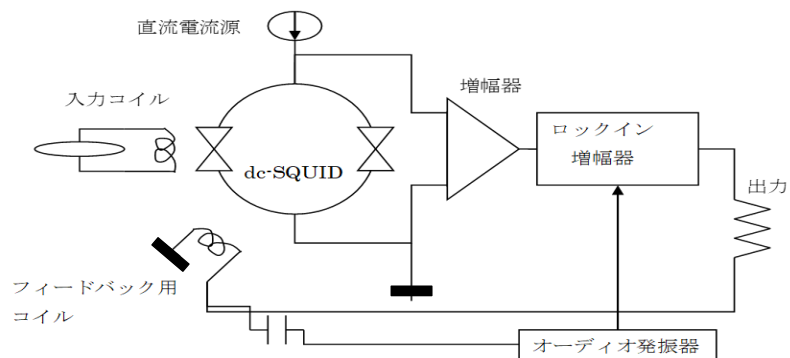


図 13. dc-SQUID 測定ブロック図

rf-SQUID は外乱(雑音)に強い反面、感度面では dc-SQUID に劣り、dc-SQUID は高感度・高速応答という長所をもつが、rf-SQUID に比べて外乱に弱い。SQUID を用いる利点は、汎用性のある装置を製作する場合に、高い測定精度と同様に高い信頼性を付与できることである。

なお、Quantum Design 社より販売されている MPMS は rf-SQUID を利用した測定器である。

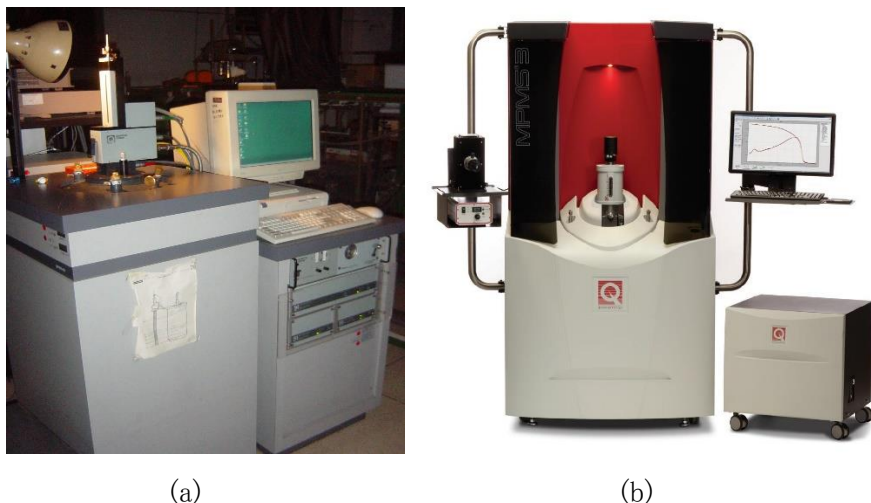


図 14. Quantum Design 社製 SQUID 磁束計 MPMS
(a):当研究室保有, (b):MPMS3 [33]

表 3. MPMS3 測定感度 性能仕様 (2018 年 2 月時点) [33]

最大レンジ	100 emu	VSM モード
測定感度	1×10^{-8} emu	VSM モード 2500 Oe 以下において
	8×10^{-8} emu	VSM モード 7 T 以下において
	5×10^{-8} emu	DC モード 2500 Oe 以下において
	6×10^{-8} emu	DC モード 7 T 以下において

MPMS を使用せず、SQUID 磁束計を製作しようとしたとき注意しなければならない点がある。それは、測定中は SQUID と金属超伝導線材(通常、9.5 K に超伝導転移温度をもつ NbTi)で構成される検出コイルを超伝導転移温度以下に維持する必要があることである。検出コイルの filling factor を求める余り、検出コイルを試料の直近に配置すると、試料温度の上昇により検出コイルの温度が上昇してしまい、それが SQUID システムを破綻させる原因になる。広範囲にわたる温度域で測定を行うには、検出感度を犠牲にしても検出コイルを試料空間と熱的に隔離し、低温熱浴中に配置する必要がある。

2-3 高圧力下磁気測定の種類

前述した磁気測定方法の中で、高圧力下で必要となる圧力発生装置の DAC と組み合わせることが出来る手法を考える。DAC の重量は重く、サイズも大きくなるため、力学的な手法は不向きである。電磁誘導方式か SQUID 方式のどちらかになるが、装置の構造とその重量を考えると、以下のいずれかに絞られる。

- 電磁誘導方式の交流磁化率測定 … 図15(a)
- SQUID を用いた静磁気(DC)法 … 図15(b)
- 試料移動法・交流磁化測定 … 図15(c)
- SQUID-VCM 法 … 図15(d)

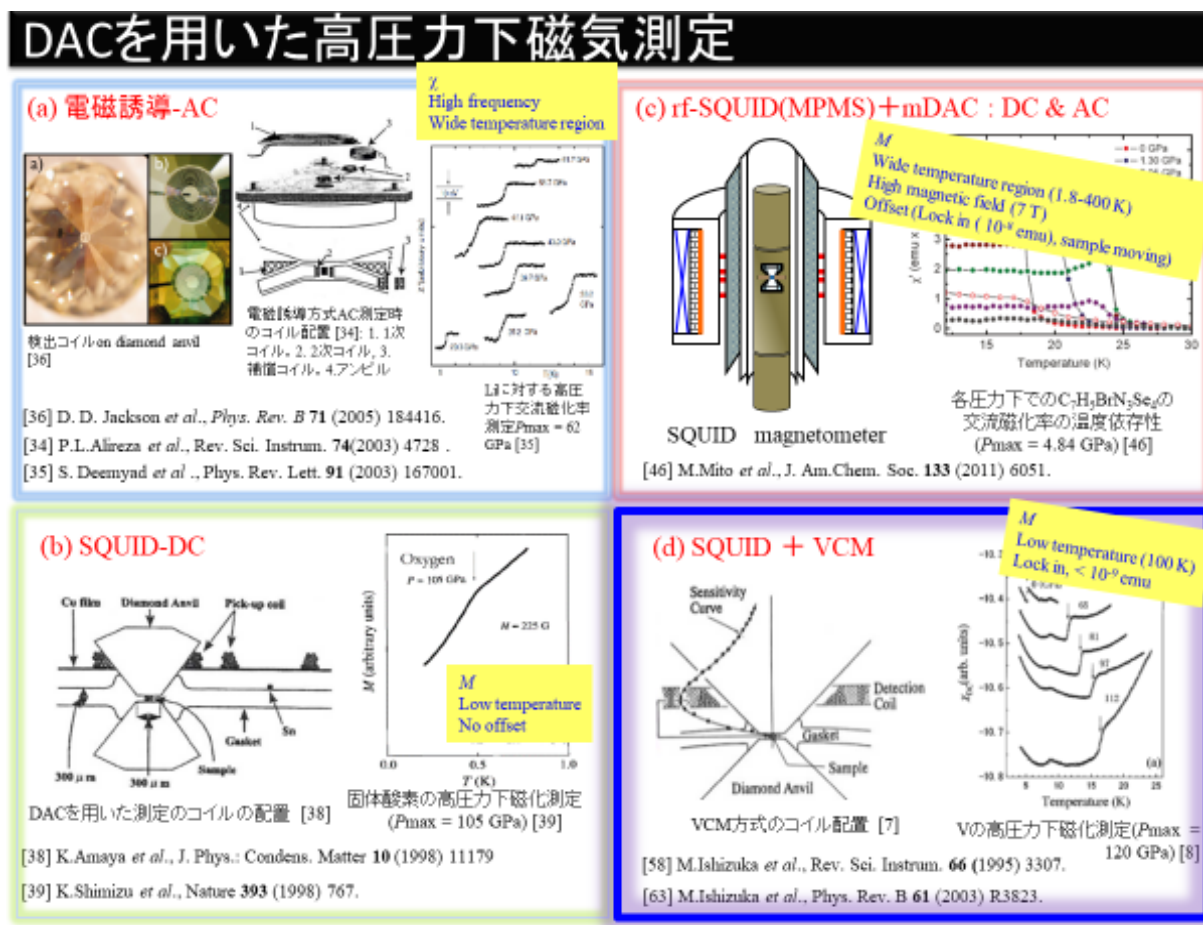


図 15. DAC と融合できる磁気測定システム

前述のように, DAC の試料空間は 10^{-3} – 10^{-2} mm³ であり, 試料体積に比例する磁気信号強度は小さい。(a)の電磁誘導法の場合, 1 kHz 以上の高い周波数の交流磁場印加が必要となるが, DAC を構成する金属材料による渦電流による磁気信号がバックグラウンドの原因になる。測定温度域に制限は無いものの, 多様な温度依存性を有するバックグラウンド信号の中から, 注目する微弱信号を検出することは容易ではなく, 結果的にある程度測定温度域を絞った測定になってしまう [34–36]。結局, pick-up (sensing)コイルを如何に試料近傍に巻けるかがポイントになり, それと高周波数の印加磁場で感度をかせぐ, ということになる。高周波数条件下での渦電流を嫌い 16 Hz 弱の抵抗ブリッジで測定するという方法 [37]もあるが, いずれにしても感度面では制限がつく。

微弱信号検出のために, 磁束を超伝導電流の変化に変換し, それを電圧の形で検出する SQUID を利用する方法が (b) の SQUID-DC になる [38, 39]。しかし SQUID にはドリフトと言う克服すべき課題がある。つまり, 不規則に時間変化するドリフト成分と意中の磁気信号を分離しなければならない。また, 検出コイルの直径が大きいと, filling factor で損をし, 検出感度が低下する。実験室レベルの磁気測定装置では, 検出コイルに NbTi ($T_c = 9.5$ K) が用いられており, 検出コイルは圧力を加えるためのダイヤモンドの直近に配置される。ダイヤモンドの熱伝導は非常に高く, 検出コイル直径を絞り込みすぎると, ダイヤモンドからの輻射熱により検出コイルの温度を上昇させる。もし, 検出コイルの温度が NbTi の超伝導転移温度 ($T_c = 9.5$ K) を超えてしまうと, 超伝導磁束変換方式が破綻する。故に, 測定温度域に制限が付く。

そこで, もし意中の信号の温度域を絞り込めている場合には, ドリフトと分離せず測定を実施することが可能になる (図 15(b))。しかし, 広温度範囲の測定となるとドリフト除去は避けて通れない。その解決策の 1 つが, 図 15(c)のように市販の SQUID 磁束計 (MPMS) を用いることになるが [12–14, 16, 40–57], 測定系の制約である直径 8.6 mm 以下のサイズに DAC を収める必要がある。超小型の DAC が開発され約 20 年になり [40], 我々の研究グループの実験例だけでも 20 例を上回っている。市販の SQUID 磁束計では, 検出コイル中を, 試料を移動させる (もしくは振動させる) ことでゼロ電圧 (オフセット) を決める方式 [直流磁化測定: 40–44, 49, 51, 53] か, 交流磁場による応答を位相検波し, 特徴的な周波数を有さないドリフト成分と意中の信号を分離する方式が使用できる [交流磁化測定: 12–14, 16, 45–48, 50, 52, 54–57]。

その際, DAC が挿入される空間は, 超伝導検出コイルが配置された空間と熱的に隔離されており, 通常の SQUID 磁束計モデルで 1.8–400 K での温度域での測定が可能である。ただ, 検出コイルの filling factor を大きく損ない, かつ, DAC 自体の磁束も検出するため, バックグラウンドと意中の信号の

強度比が測定の成否を決める。また、交流磁場を使用する場合には、DAC の金属材料の渦電流信号がバックグラウンドになるため、低周波数域の測定が好ましい。また、DAC が直径 8.6 mm 以下に制限されることにより、工作精度の限界と無視できない熱収縮の影響のため発生圧力域は 30 GPa 以下に限定されていたが、最近では平行調整機能を排除することで、30 GPa を超えることも可能になっている。

100 GPa 級の圧力領域と最高レベルの磁気検出精度を最重要事項にすえ、温度域を多少犠牲にした方法として、図15(d)の SQUID-VCM 法がある [58-69]。開発者の石塚氏、そしてそこから技術提供を受けたインドのグループ [66]と、技術指導を受けた九工大グループ [64]が存在する。石塚氏のシステムはその後、九工大グループに供与される形になり、九工大グループの技術が短期間に格段に上がった [57, 68, 69]。検出コイルを磁束勾配が一番大きな場所に配置し、超伝導磁石の永久電流モードによる磁場発生と磁気シールドを兼ね備えたとき、 10^{-10} emu レベルに迫る測定精度を実現する。

第3章 コイル振動型 SQUID 磁束計

3-1 SQUID-VCM の基本構造

コイル振動型 SQUID 磁束計 (SQUID-VCM) にシステム構成について述べる。この SQUID-VCM の基本構成は、大阪大学 石塚氏により 1995 年に発表されているが [58], 現在このシステムを用いて研究成果を出しているグループは世界を見渡しても我々以外にはない。つまり、このシステムのグレードアップをすることはこの分野を発展させることになる。本システムの概略図を図 16 に示す。

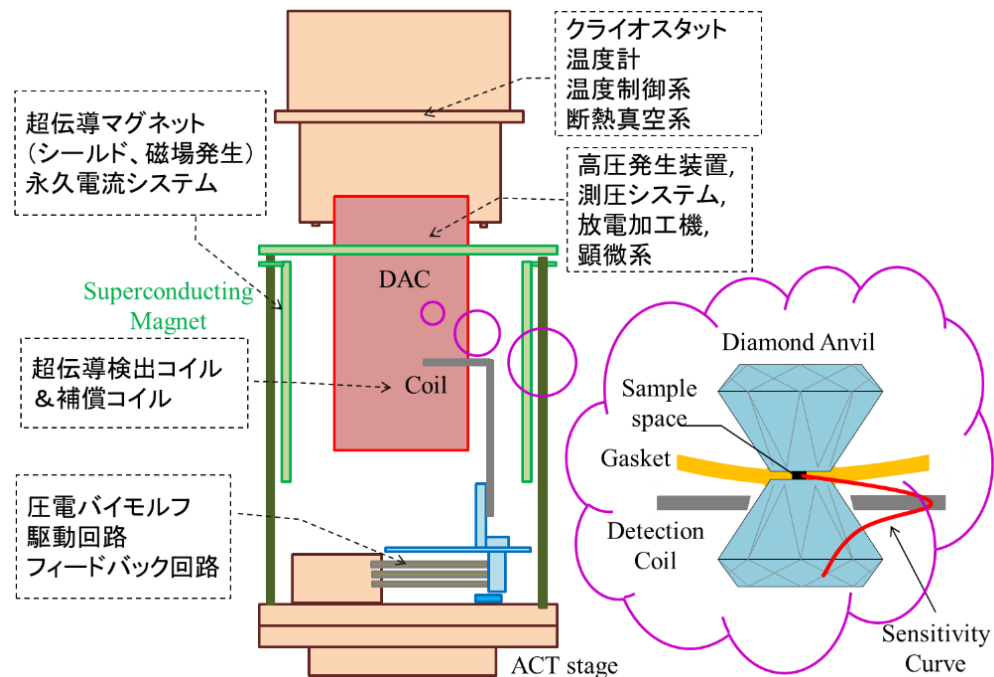


図 16. SQUID-VCM の概略図

SQUID-VCM は以下のように大きく分けて 4 つに分類することが出来る。

- ① 冷凍機 (今回の場合, 1 K ポットを有する ^4He 冷凍機)
- ② 検出コイルを含んだ高圧力発生部
- ③ 検出コイル振動部
- ④ 磁気シールド兼外部磁場印加用の超伝導マグネット

その中でも技術開発の余地を残す②～④に対して概要を説明する。

3-2 高圧力発生部と検出コイル

SQUID-VCM が他のシステムと比べたときに一番アピールできる特徴は、検出コイルを測定試料の磁束の勾配が最大となる場所に検出コイルを配置し、そこを中心にコイルを振動させ、位相検波を行うことである(図 17)。

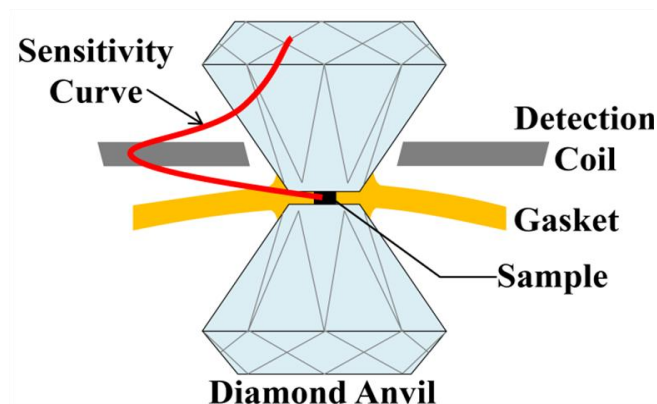


図 17. SQUID-VCM における DAC の周辺部

DAC の高圧力発生部は、対向ダイヤモンドアンビルとガスケットによって構成される。発生到達圧力はダイヤモンドアンビルの先端径で決まり、1.0 mm で 10 GPa, 0.45 mm で 40 GPa, 0.25 mm で 100 GPa である [70-72]。

表 4. アンビルのキュレット径と使用圧力領域 [70]

	キュレット径 [mm]	圧力領域 [GPa]
1 段式 (ベベルなし)	1.0	0-10
	0.6	0-20
	0.45	0-40
	0.35	10-60
2 段式 (ベベルあり)	0.25	20-100
	0.15	> 100

ガスケットの材質としては、粘りを有する強硬度材料が求められるが、磁気測定の場合、磁気信号が小さい(少なくとも測定温度域では小さい)材料でなければならない。結果的に、CuBe、Be、Re に絞られる。Be は毒性を有し、かつ軍需物質であることから消耗品としての使用には適していない。Re は 1.7 K に超伝導転移を有し [73], 歪み材ではそれが 3K を超える温度域に上昇するため [74, 75], 3.5 K 以上の測定で利用できる。CuBe は熱伝導性が良く、高圧発生装置の本体材料としてよく用いられるが、圧力発生部のガスケットとなると 10 GPa までの実験にしか耐えられない。そこで液体ヘリウム温度以下での測定を考えた時、特別な磁気測定用のガスケットが必要となる [76]。

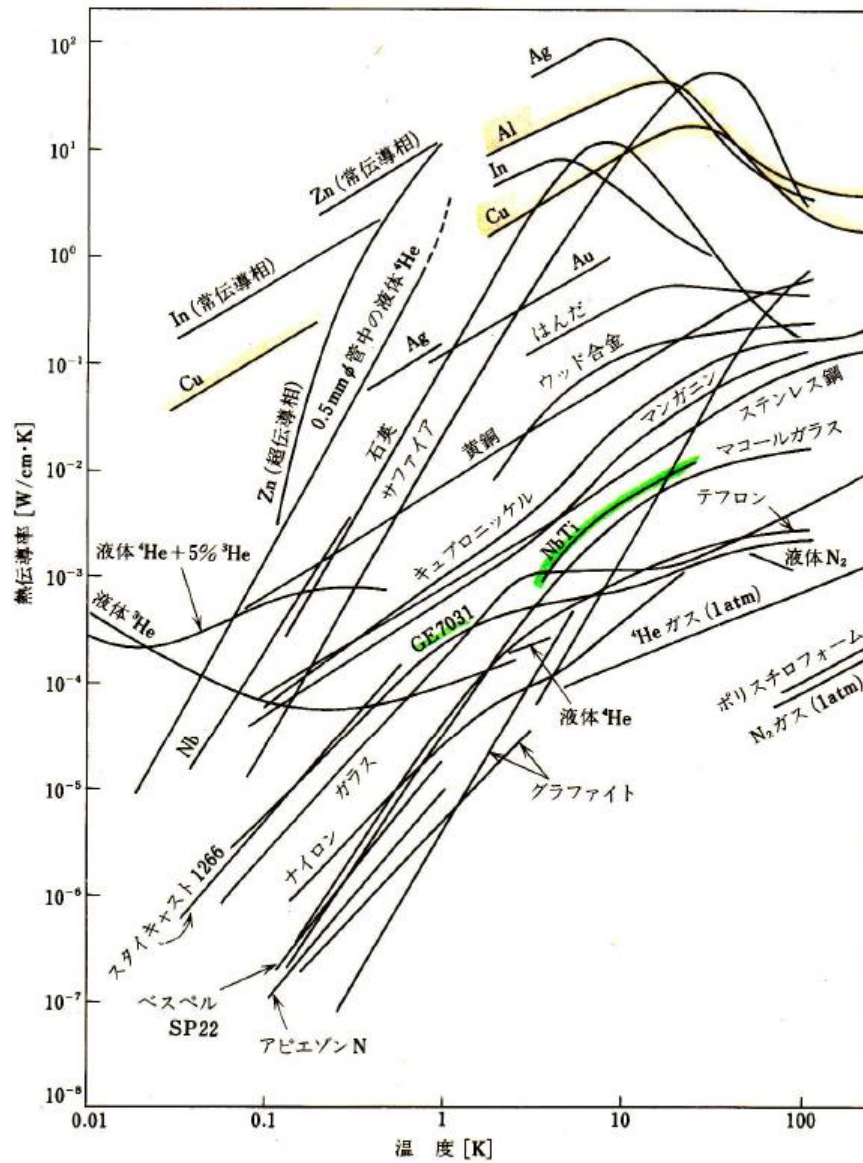


図 18. 各種金属の熱伝導率 [73]

SQUID を用いて高感度に磁束を補足・検出するには, SQUID と磁氣的にカップルした検出回路系 (閉回路, 図 13 参照) に超伝導電流が流れる必要があり, 検出コイルは超伝導線 でなければならない。また, 限られた空間に複数巻きのコイルを用意するには, 径が細いことと同時にひずみに強い超伝導線 材が必要である。このような状況では, 現状, 検出コイルには NbTi ($T_c = 9.5$ K) 線材を使用せざるを得 ない。図 18 に示すように, NbTi は Cu と比べて熱伝導率が3桁以上低い。石塚氏らは, ホルマル被覆 付き NbTi 超伝導線 (Supercon Inc. 製, bare ϕ 50 μm , ins. ϕ 65 μm) を用いていた。

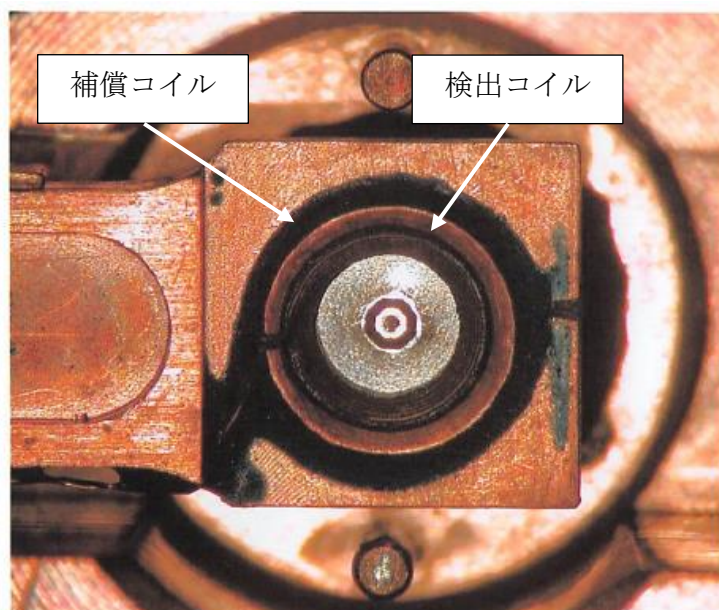


図 19. NbTi 線材で作成した超伝導製検出コイル

図 19 は銅製の台座に検出コイルが埋め込まれた模様を表している。尚, 検出コイル (内側) が ϕ 2 mm-20 ターン, そして補償コイル (外側) が ϕ 4 mm-10 ターンとなっている。補償コイルを巻くことで, 測定試料の信号も減じられるが, 計算上はバックグラウンド信号をおおむね排除する設計になっている。コイルがダイヤモンドアンビルのごく近くにあることと, NbTi の熱伝導率が低いことから, 超伝導閉回路の崩壊をいかに防止するかが測定温度域の拡大の鍵となる。

SQUID-VCM と似た構成に図 15(b)の SQUID-DC があるが, SQUID-DC には温度ドリフトの問題があり, そのままでは広温度範囲での測定は困難となる。SQUID-VCM は検出コイルを振動させることにより, SQUID の温度ドリフトを排除する事が可能となる。次に, その原理を説明する。

3-3 コイル振動部とコイル振動の効果

3-3-1 SQUID の温度ドリフトの排除

SQUID の検出信号 V は、以下の式の様になる。

$$V = V_{\text{sample}} + V_{\text{system noise}} + V_{\text{drift}} \quad \cdots (2)$$

V_{sample} : サンプルからの磁束に相当する信号

$V_{\text{system noise}}$: 測定システム系の電氣的なノイズ信号

V_{drift} : SQUID の温度ドリフト特性による信号

検出コイルを振動させずに、広温度域の測定を行うとき、SQUID の温度ドリフト V_{drift} の影響が問題となる。ドリフト信号に埋もれかねない微小な信号を検出するには、測定データから温度ドリフトを取り除く処理を行わなければならない。検出コイルを振動させた場合は、ロックインアンプにより位相検波が可能となるため、振動周波数と同期したサンプルからの信号 V_{sample} のみが検出可能となる。これにより SQUID の温度ドリフト V_{drift} の影響を受けずに高感度な測定が可能となる。

また、コイルを配置する場所も重要なポイントとなる。図 20 に磁束の距離依存性の計算結果を示す。

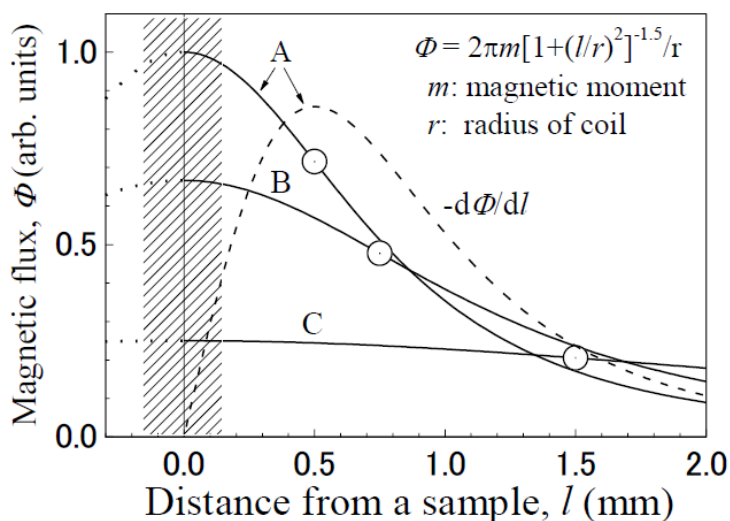


図 20. 磁束の距離依存性(コイル直径 A: 2 mm, B: 3 mm, C: 8 mm) [67]

磁束が距離とともに減衰する振る舞いはコイル径に依存する。使用するコイルが最も磁束勾配を有する位置でコイルを振動させることが求められる。

図 21 に「検出コイルを振動させ、位相検波を行った場合」と「位相検波を行わずに SQUID 電圧をそのまま取り込んだ場合」の測定比較を示す。

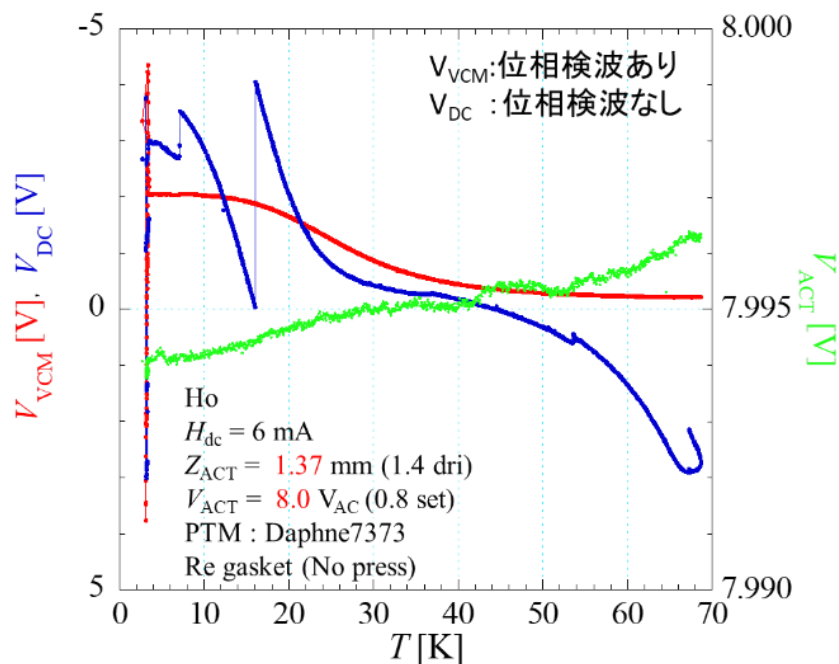


図 21. Ho 測定を例にして説明する位相検波の効果

V_{DC} : 位相検波無し V_{VCM} : 位相検波あり

測定試料は、強磁性体ホルミウム Ho (強磁性転移温度 $T_c = 15$ K), 鉛 Pb (超伝導転移温度 $T_c = 7.2$ K) を, レニウム製ガスケットを使用し DAC で封入した上で加圧させない大気圧状態で測定している。強磁性体の Ho は, 本来, 転移温度以上では温度に対して緩やかな変化を示すが, 図 21 の位相検波を用いない電圧 V_{DC} の場合, SQUID の温度ドリフトにより Ho の信号が見えにくくなっている。測定中, コイル振動用に印加される電圧の変化は 0.03 % 以下に収まっている。しかし, 図 21 の赤線のように位相検波を用いた場合, SQUID の温度ドリフトが取り除かれており, Ho の信号変化を素直に測定出来ている事が分かる。この様に, SQUID-VCM では位相検波が SQUID の温度ドリフト排除且つ, 高感度測定を行う上で, 非常に重要な要素となる。

3-3-2 アクチュエータ及びアクチュエータ駆動回路

圧電バイモルフの共振周波数に近い周波数の交流電圧を圧電バイモルフに印加し、圧電バイモルフを振動させる。振動振幅は VCM の磁気信号の大きさを左右するが、それはすなわち安定振動の成否が測定精度を左右することを意味する。

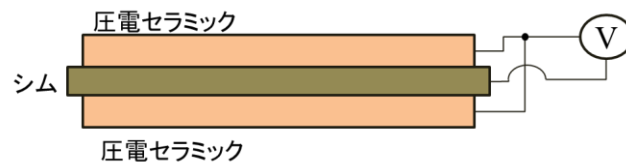


図 22. 圧電バイモルフ構造

図 22 に圧電バイモルフの構造を示す。圧電バイモルフを振動させるためには、シムの上下に配置された圧電セラミックとシムの間に電圧を印加する必要がある。電圧印加により圧電セラミック内で分極が発生し、厚み方向に対して伸縮をする。図 22 の場合、上下方向に振動をすることになる。ただし、圧電バイモルフは印加電圧の増加、減圧時で変位量が変わるヒステリシスの特性がある(図 23)。

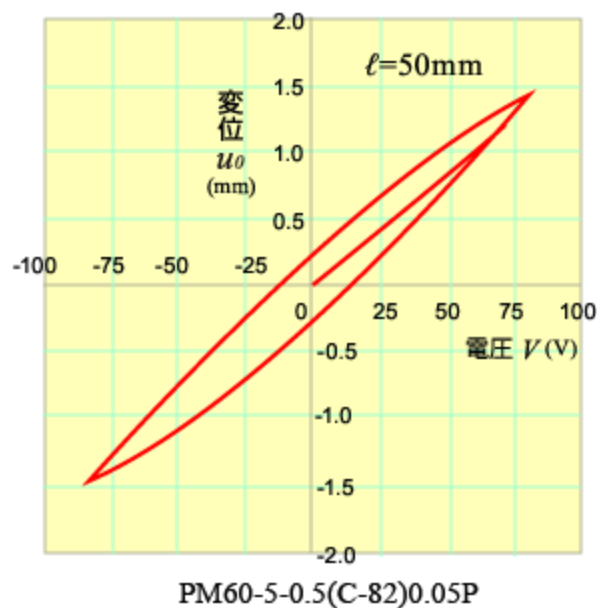


図 23. 圧電バイモルフ 変位量ヒステリシス特性 [77]

この特性をキャンセルするために、駆動電圧を制御し、安定した振幅特性を得るためのフィードバック回路及び駆動回路が必要となる。

次に、アクチュエータの構造を図 24 に示す。

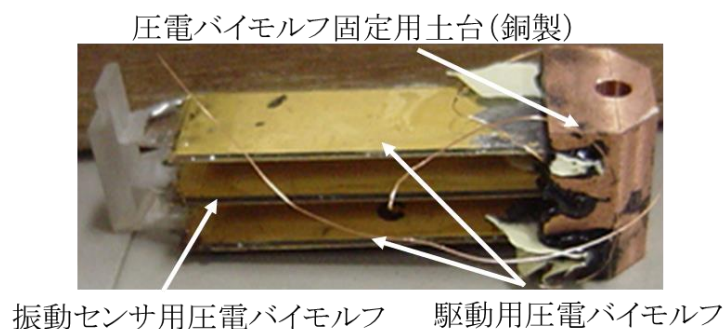


図 24. アクチュエータ構造

圧電バイモルフ 3 枚を銅製の固定土台に挟み込むように配置する。上下 2 枚は駆動用として使用し、中央の 1 枚を振動センサ用として用いる構造となっている。センサ用の圧電バイモルフは変位した際に静電容量が変動することを利用して、変位量を電圧として検出できる。

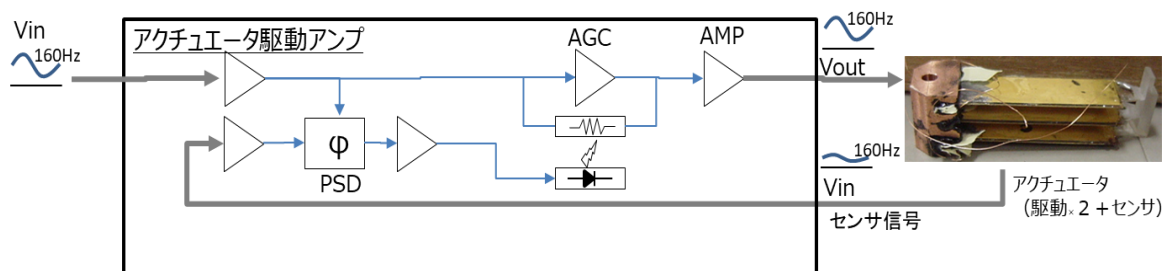


図 25. アクチュエータ制御回路及び駆動回路

AGC:増幅制御器, AMP:増幅回路, PSD:位相検波器

図 25 はアクチュエータ制御回路及び駆動回路を概略になる。駆動回路は図 25 の AMP となる。この AMP は圧電バイモルフを十分に駆動するために電源電圧を $\pm 55 \text{ V}$ として、圧電バイモルフに対して 35 Vrms 程度まで電圧印加が出来る構成としている。AMP 以外はすべて制御回路部となる。センサから得られた信号は、駆動信号源の位相と同期した信号のみを抽出するために位相検波器 (PSD) へ入力される。PSD の出力は平均化された後、フォトカプラ素子 (モリカ製 MCD521) を介して AGC の増幅をコントロールする。

3-4 超伝導マグネット

VCM は磁化を測定する方法である。低磁場下では、磁化は磁場に比例する。つまり、信号強度を決める変数として、コイルの振動振幅に加えた直流磁場の大きさがある。直流磁場を超伝導磁石で発生されることで、磁束がトラップされ、つまり、外部磁束の侵入が妨げられ、磁気シールドとして機能する。磁気シールドは永久電流を実現することでより効果を増す。このように、信号強度の増大とノイズ軽減の両方で重要な役割を果たす。また、ゼロ磁場冷却後と磁場中冷却後と測定を比べることで超伝導体の磁束トラップ効果の大きさや、強磁性体か否かの評価が可能になり、測定の種類に幅を持たせることが出来る。

第4章 本研究の目的

これまでの章で述べたように、示量性の物理量である磁化を、DAC と SQUID という必須のアイテムを利用して、高圧力下で精度よく良く測定することは容易なことではない。例えば、室温にまで及ぶ広い温度範囲を求められれば、検出コイルを熱浴(今の場合、液体ヘリウム)中に置く必要があり、それは検出コイルの filling factor を犠牲にすることになり、必然的に検出感度が低下する(図 15(c))。一方で、検出コイルの filling factor を高くしようとすると、検出コイルを測定試料の近くに配置する必要があり、必然的に良熱伝性のダイヤモンドの近くに配置されることになる。そうすると、検出コイルがその一部をなす回路の超伝導接続が破綻しやすくなり、結果的に測定温度域が低温域に限定されてしまう(図 15(b, d))。

図 15(c)の手法は、当研究室で開発されたものであり、そこに図 15(d)の手法を導入することで、図 26のような環境のもとに高圧力下磁気測定が可能になる。一連の背景の中での SQUID-VCM のポジショニングが理解できるが、現状、低温に特化した高精度高圧力下磁気測定の手法という面はぬぐえない。

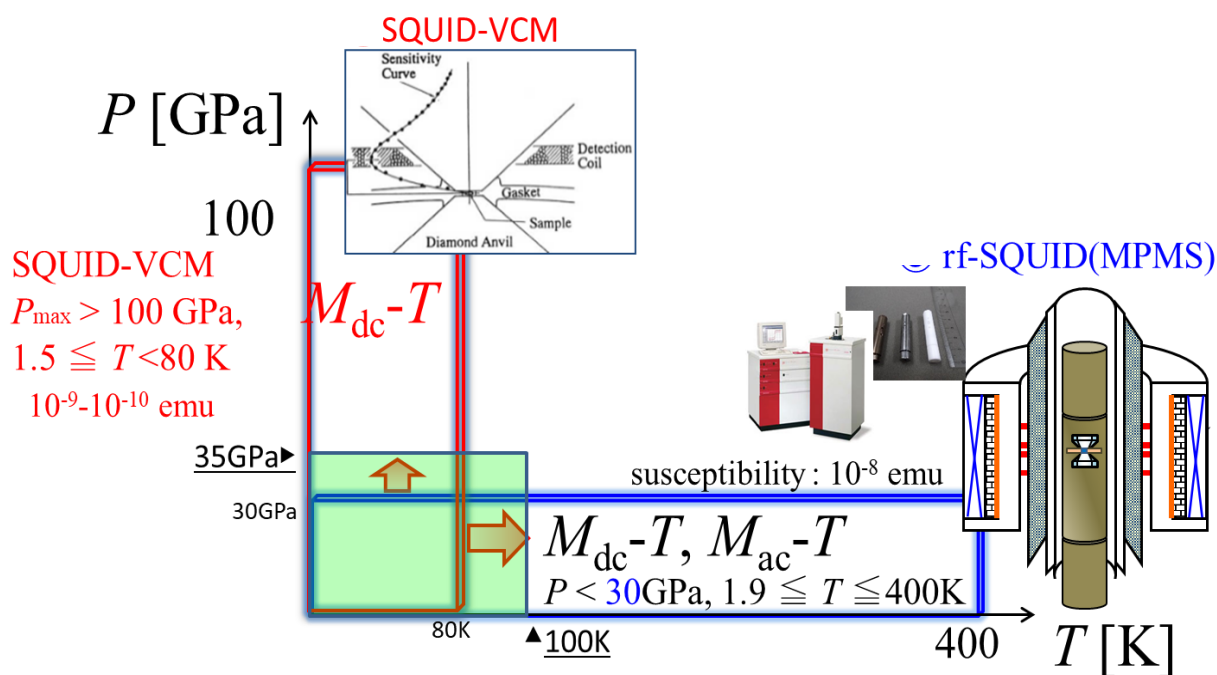


図 26. SQUID-VCM 開発ポジショニング

MPMS を用いた高圧力磁気測定(図 15(c))では、測定温度域: 1.9 K~400 K, 圧力域: ~30 GPa において、測定感度: 10^{-8} emu を実現している。それに対し SQUID-VCM(図 15(d))は、測定温度域: 1.5

K～80 K, 最大圧力: 100 GPa～において測定感度 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ emu を実現している。当研究室では前者(図 15(c))の手法で 20 報を超える研究成果をすでに公表しているが, 小型 DAC のバックグラウンドを測定試料の磁化と一緒に観測してしまうため, 5 K 以下の低温で, 温度に反比例して増加するバックグラウンドに悩まされてきた。その過程で, 液体ヘリウム温度以下でまだまだ興味深い電子物性が観測されずに残されていることを実感した。そこで, 本研究の目的として, 圧力値としてはひとまず 35 GPa を上限として, その中で 1.5 K から 100 K を超える温度域で, 世界で最も高精度(磁化率レベルで測定感度 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ emu)の高圧力下超精密磁気測定を構築することを目指す。

20 年以上前に基本構造は完成した感のある石塚式プロトタイプは, かなり完成度が高い。模倣することだけでも困難な部分が多々あり, 結果的にシステムの骨格は基本的に石塚式プロトタイプを継承することに至った。一概に, 継承すると言っても, 世界に2つと存在しない装置であり, その構成要素である技術要素の一つ一つを模倣するだけでも容易なことではない。概念的なところは引き継ぎつつ, 当研究室でオリジナルに製作できるようにした技術要素と, 新たにエッセンスを吹き込むべく開発した部分があるが, 独自の技術要素を徐々に導入する過程で, 石塚式プロトタイプの性能を凌駕することを目指した。そしてそれを用いて, 磁性体や超伝導体に研究に応用し, 未踏領域の新しい物理現象を開拓することを目指した。

本博士論文で研究対象にした技術要素として, 以下の項目が挙げられる。

- ① 複合材料製型押しガasketの製作
- ② 検出コイルの位置調整(測定中の調整を含む)
- ③ 検出コイルの振動振幅の制御(フィードバックシステムの構築)
- ④ 検出コイルの振動振幅量の定量化
- ⑤ 検出コイルの振動振幅量追跡システム(測定中における)
- ⑥ 外部磁場コイルの永久電流モードの動作安定性の向上
- ⑦ 測定精度の定量化
- ⑧ 測定精度の安定化
- ⑨ 最新 OS に対応した測定プログラムの製作
- ⑩ 検出コイル製作
- ⑪ ACT 変動補正

上記2つのシステム概略図を図 27, 図 28 に示す。両システム共に信号検出には SQUID コントローラ (Tristan 製 SQUID-DC) 及び位相検波を用いているが, 独自式 SQUID-VCM では, 音響用 AD 変換器を用いアナログ信号を良質のデジタル信号に変換し, PC (LabVIEW) による位相検波, 統計処理による平均化を行い検出データとしている。

音響用 AD 変換器は TASCAM 製 US-122 (AD 変換分解能: 24 bit サンプルレート 192k サンプル/s) を使用している。AD 変換の主な方式は4つあり, それぞれにメリット, デメリットがある (表 5)。各 AD 変換の性能分布を図 29 に示す。

表 5. 各 AD 変換方式におけるメリットとデメリット [78]

AD 変換方式	メリット	デメリット	用途
デルタシグマ方式	<ul style="list-style-type: none"> AD 変換前段のアンチエイリアシングフィルタ不要 (高性能化などで必要になる場合あり) 20 bit 以上の高分解能を実現できる 	サンプリングレートが低い	音響
逐次比較方式	サンプリング周波数を低くできる	18 bit 以上では高性能を得にくい	マイコン
フラッシュ方式	サンプリングレートを高速に出来る	分解能を高くしにくい	測定器
パイプライン方式	高速サンプリングレートと高分解能を両立	データ変換に時間がかかる	通信

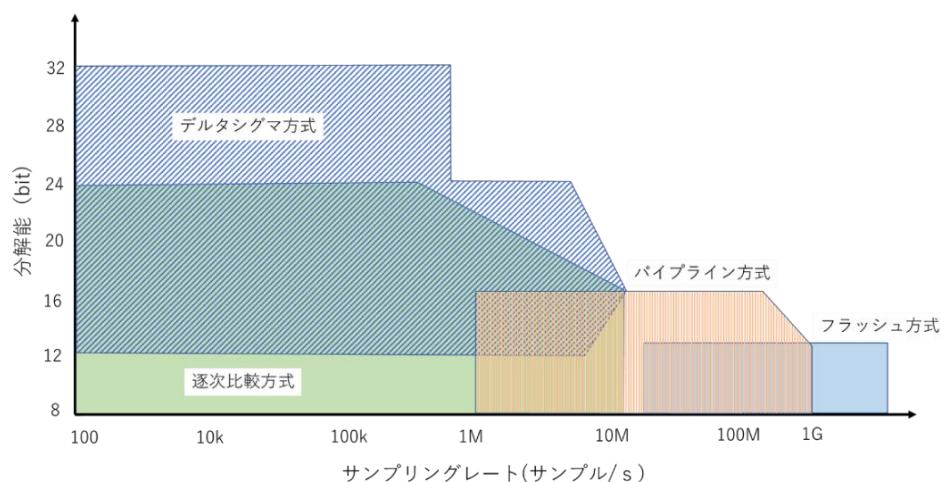


図 29. 各 AD 変換器の性能分布 [78]

独自式 SQUID-VCM では、PC 側で位相検波を行うために、アクチュエータ駆動信号・センサ信号を高精度デジタル値に変換する性能が求められる。アクチュエータ駆動信号の周波数は 160 Hz と低い周波数であることから、分解能幅があるデルタシグマ方式を用いた音響用 AD 変換器を選択している。

図 30 に市販のロックインアンプ(EG&G MODEL5210)と音響用 AD 変換器を用いたロックインアンプの性能比較結果を示す。同位相の信号を参照信号と測定信号へ入力させ、参照信号のレベルを 250 サンプルごとに 0.000005 V ($\approx 5 \mu\text{V}$) ほど、増加させた場合のロックイン出力を比較している。

読み込み変化ref0.05Vrms100mV10ms12dBロックインアンプの電圧感度3

読み込み変化ref0.05Vrms D A Qロックインの電圧感度3

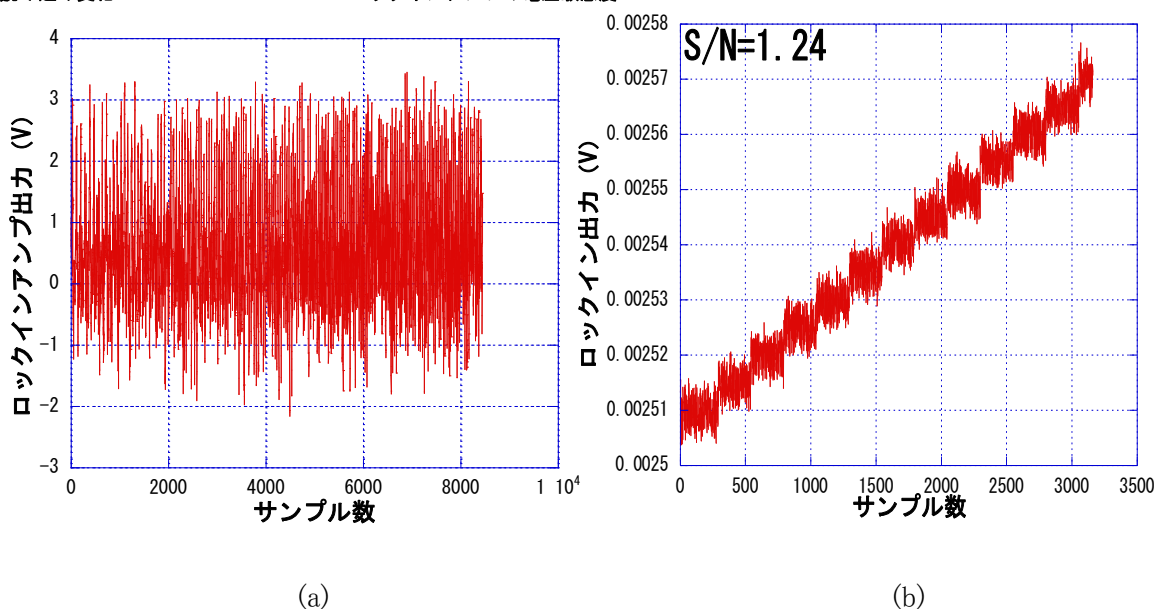


図 30. ロックインアンプ性能比較

(a):市販ロックインアンプ EG&G MODEL5210, (b):音響 AD 変換器を用いたロックインアンプ

図 30(a)では信号増加に伴うロックイン出力の変化は確認できなかったが、図 30(b)ではロックイン出力の変化を確認する事が出来た。この様に、20 kHz 以下の周波数に対して位相検波を行うのであれば、音響用 AD 変換器を用いたロックインアンプは、市販のロックインアンプよりも高性能に狙う事が可能である。尚、独自式 SQUID-VCM では分解能が 24 bit の音響用 AD 変換器を採用していたが、ここ数年の間で分解能は、32 bit まで拡大されたデバイスが製品化されている。音響用 AD 変換器の 32 bit 化は独自式 SQUID-VCM における性能アップデートのアイテムとしても期待される。

また検出コイルを振動させるアクチュエータ機構及び、アクチュエータ駆動制御回路に関しても独自のアプローチを施している。石塚式では圧電バイモルフ 3 枚構成(駆動用 2 枚, センサ用 1 枚)の構成としていたところを圧電バイモルフ 1 枚構成に変更している(図 31)。これは、DAC, アクチュエータ等を

格納する ^3He 冷凍機の中の空間には制約があるため、アクチュエータ機構の小型化を狙い開発した。
次いで、駆動制御に関して述べる。

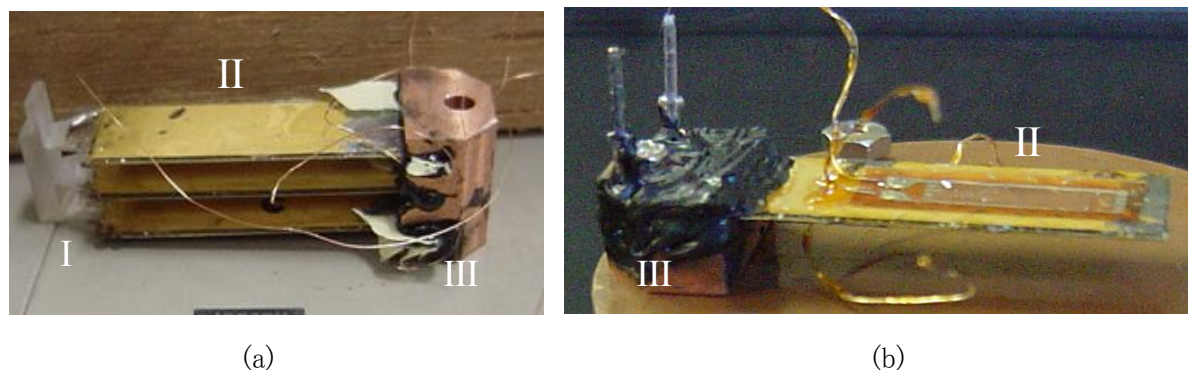


図 31. アクチュエータ機構比較
(a):石塚式, (b):独自式
(図中 I :スタイキャスト製台 II :圧電バイモルフ III :銅製土台)

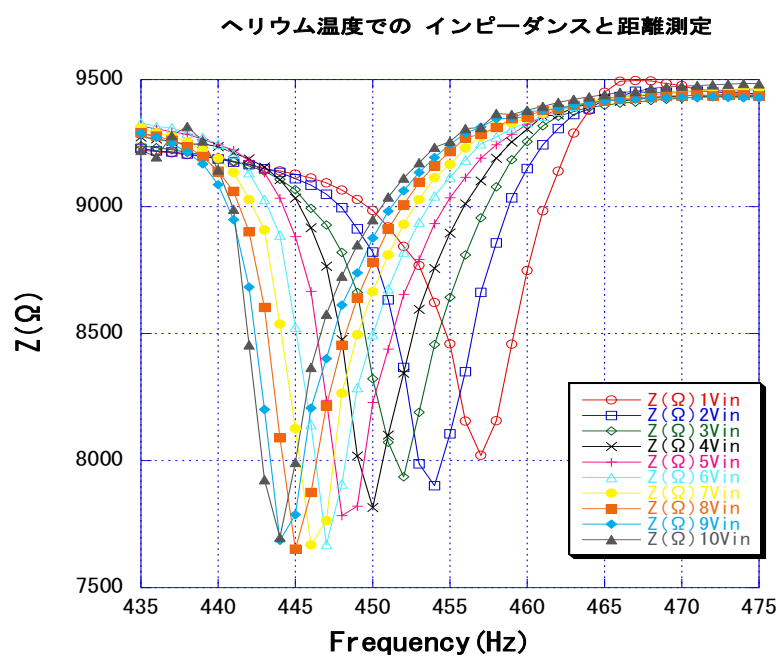


図 32. 独自式アクチュエータ機構のインピーダンス周波数特性 @ $T = 4.2\text{ K}$

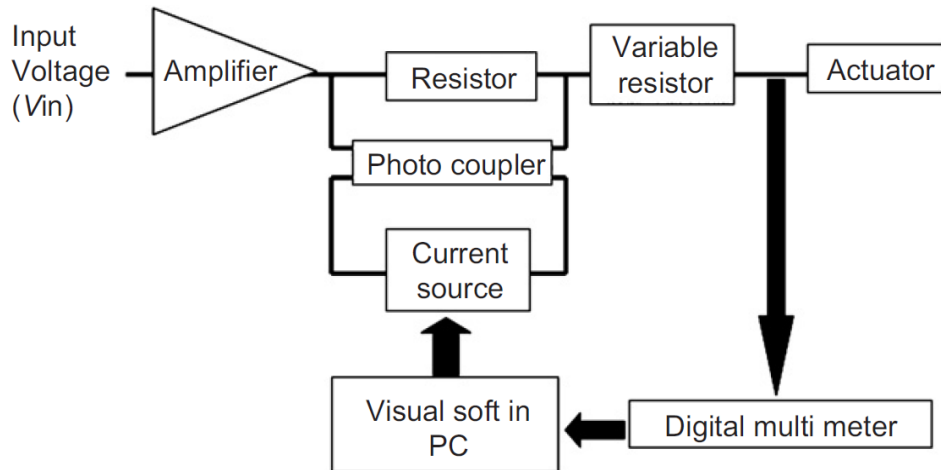


図 33. 独自式アクチュエータ駆動制御回路 [64]

独自式の駆動制御では，駆動電圧により圧電バイモルフのインピーダンスが変化し，固定抵抗と圧電バイモルフのインピーダンスにより分圧される電圧をモニタする。振幅制御は，駆動回路の出力インピーダンスと圧電バイモルフのインピーダンスによって動的に変化する分圧データを PC へ取り込み，PC 上の LabVIEW に実装されたプログラムにより出力電圧を一定とする制御信号を駆動回路へ送りフィードバック制御している(図 33)。

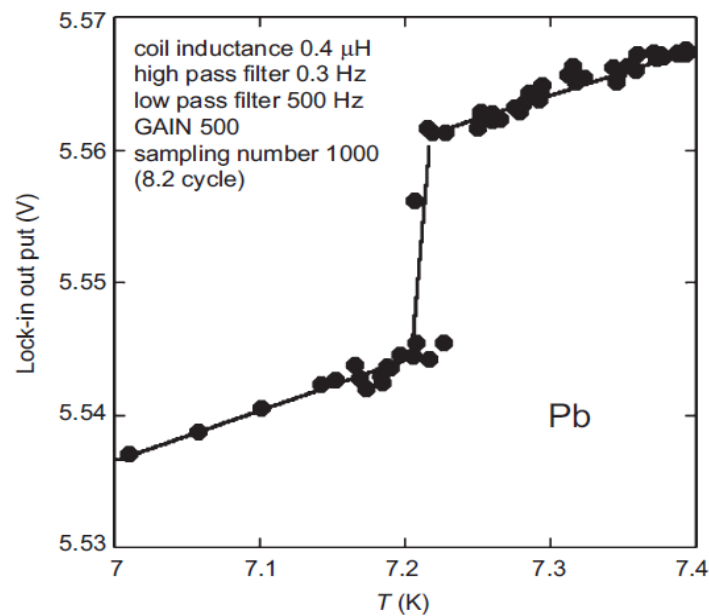


図 34. 独自式 SQUID-VCM を用いた Pb の超伝導転移温度測定 [64]

図 34 に、このシステムにおける測定結果を示す。測定サンプルは Pb ($T_c = 7.2$ K) とし、圧力印加無しで測定を行っている。7.2 K において、超伝導転移を確認する事が出来ている。

表 6 に独自式 SQUID-VCM と石塚式 SQUID-VCM の比較をまとめる。

表 6. SQUID-VCM 比較

	独自式 SQUID-VCM	石塚式 SQUID-VCM
SQUID コントローラ	Tristan 製 SQUID-DC	左記に同じ
アクチュエータ	圧電バイモルフ 1 枚構造	圧電バイモルフ 3 枚構造 (2 枚駆動用, 1 枚センサ用)
アクチュエータ振動モニタ	圧電バイモルフのインピーダンス	圧電バイモルフの励起電圧
アクチュエータ振動制御	PC (LabVIEW) による位相検波 及び シグナルジェネレータ振幅制御	駆動アンプ内蔵位相検波回路 及び アンプゲインコントローラ
測定信号検出	音響用 AD 変換器を用いてアナログ信号をデジタル信号に変換し、 PC (LabVIEW) による位相検波	ロックインアンプによる 位相検波

本システムはアクチュエータ駆動制御、音響用 AD 変換器を利用した信号検出システムを独自開発したこともあり、下記特許を取得するに至っている。

- ・「磁気特性測定方法及びシステム」: 特許第 4399610 号 (2009.11.6)
- ・“Magnetic Characteristics Measuring Method and System”: 特許 No. US 7,541,805 B2 (2009.6.2)

独自開発した SQUID-VCM は、 ^3He 冷凍機と SQUID 本体の電氣的なグランド処理が安定に出来ておらず、毎回安定した測定が出来ない問題を抱えたままとなり、システムのアップグレード開発に着手することが出来なかった。その後、石塚式 SQUID-VCM を導入することとなり、装置開発のベースとすることとした。

5-2 SQUID-VCM のシステムアップグレード

本研究における装置開発の開発ターゲットである, 測定温度域 1.5 K~100 K, 圧力域 30 GPa 以下の超精密測定を達成するために注力した要素技術開発について述べる。なお, 要素技術開発は以下の通りである。

- ・要素技術開発① NiCrAl-CuBe 複合ガスケット
- ・要素技術開発② 永久電流モード付 超伝導マグネット
- ・要素技術開発③ コイル振幅評価手法
- ・要素技術開発④ 測定温度域の拡大
- ・要素技術開発⑤ コイル振動制御機構
- ・要素技術開発⑥ アクチュエータ駆動アンプ

5-2-1 要素技術開発① NiCrAl-CuBe 複合ガスケット

3-2 で述べた通り、液体ヘリウム温度以下からの高圧磁気測定を行うためには、特別なガスケットの開発が必要になる。表7にガスケット材の組成と力学的特性比較を示す。

表7. ガスケット材料比較 [79]

Ni-based alloys (Ni ~ 50 - 75 %)															
Material	Composition (wt %)											Tensile strength (GPa)	Hardness		
	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe	etc		(H _B)	(H _V)	(H _{RC})
Inconel 600	0.03	16	Bal	-	-	-	-	-	-	7	-	0.68	174	182	
Inconel X750	0.03	15	Bal	-	-	-	1	2.5	0.6	7	-	1.15	302	319	
Inconel 718	0.03	19	53	-	3	-	5	0.8	0.5	Bal	-	1.38	401	425	
Waspaloy	0.05	20	Bal	14	4	-	-	3.0	1.3	2	-	1.27	341	360	
René 41	0.05	19	Bal	11	10	-	-	3.2	1.5	-	-	1.40	388	410	
Udimet 700	0.07	15	Bal	19	5	-	-	3.3	4.3	-	B 0.015	1.41	375	396	
Spring steel (Fe ~85 -98 %)															
Material	Composition (wt %)										Tensile strength (GPa)	Hardness			
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	Fe		(H _B)	(H _V)	(H _{RC})	
PK	1.0	0.2	0.4	0.030	0.006	-	-	-	-	Bal	2.00	580			
GIN6	0.4	0.35	0.350	0.025	0.02	-	13.5	1.25	-	Bal	1.80	540			
Supreme	0.4	1.0	0.4	-	-	-	5.3	1.4	-	Bal	1.42-2.50	446-772	45-63		
										Stainless steel (T301)	1.50	412		42	
										Stainless steel (SUS301)		527			
										NiCrAl	1.00-2.00	300-700			
										W		350-500			
										Re	0.32-2.15	280-700			

これまで使用していた Re は、引張強度 (Tensile Strength) 0.32～2.15 GPa ビッカース強度 (Hardness) 280～700 となっており、粘りがある強硬度材ではあるが、3.5 K 以下で超伝導を示す物質であるため、極低温測定では使用できない。今回我々は Re と同等の引張強度、ビッカース強度を持ち非磁性となる NiCrAl 合金をガスケット材として選択した。なお、NiCrAl 合金は、もともと軍需物質として開発された材料であり、希少且つ高価な材料であることと、従来圧力セルに使用される CuBe 合金よりも磁気信号が大きく [80]、バックグラウンドへの影響を小さくするために、圧力を受ける部分に対してのみ使用し、それ以外の部分に非磁性で熱伝導性に優れた CuBe 合金を使う複合ガスケットの開発を行う事とした。複合ガスケットの構造を図 35 に示す。

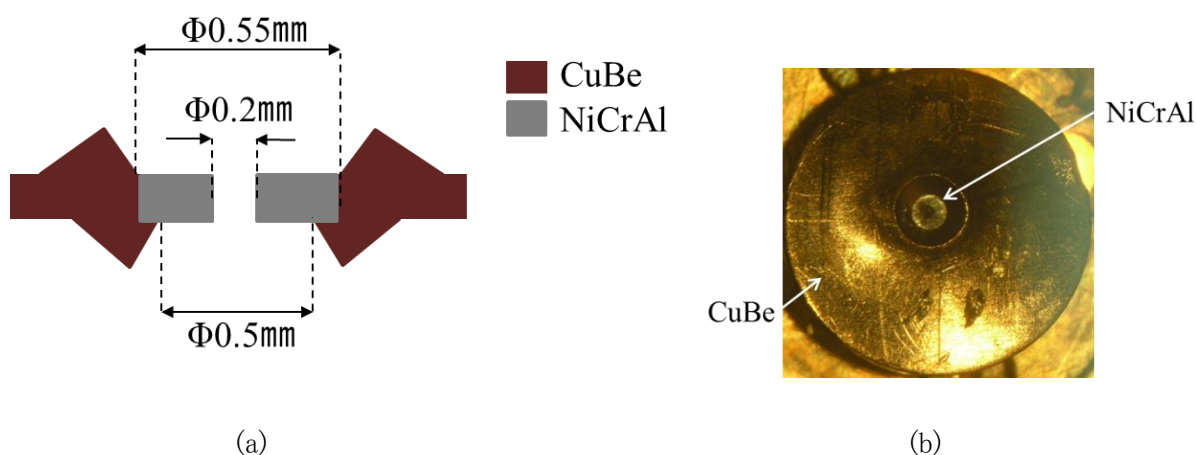


図 35. NiCrAl-CuBe 複合ガスケット構造

(a): 圧力印加部分の拡大, (b): 複合ガスケット全体写真

NiCrAl-CuBe 合金部分は $\phi 0.55 \text{ mm}$ とし、中央部分にサンプルを格納するための空間として $\phi 0.2 \text{ mm}$ の穴をあけている。穴のあけ方には超硬ドリル加工、放電加工がある。放電加工の方が、穴あけ後の縁部分は綺麗な仕上がりとなる(図 37)。本複合ガスケットでも放電加工を行っている。

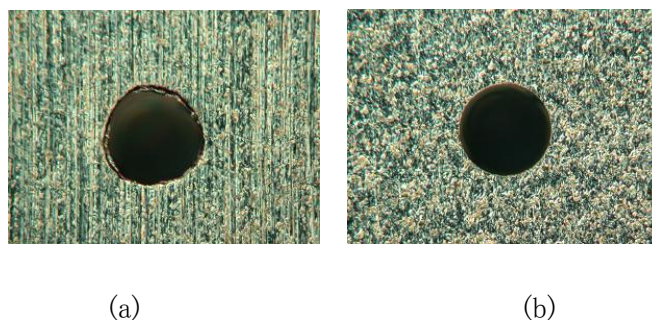


図 36. ガスケットの穴加工方法による仕上りの違い [81]

(a): 超硬ドリル加工, (b): 放電加工

SQUID-VCM で使うガスケットは、通常の DAC に使われるガスケットと異なり、検出コイルを振動させるための空間を確保するために、圧力印加時に検出コイル配置側とは反対方向に撓る構造である必要がある。ガスケットにはあらかじめ $\phi 0.55$ mm (上面) と $\phi 0.5$ mm (下面) の型押しを加えており、圧力印加時に径が大きい面側に撓らせている。

複合ガスケットの製作手順は以下の通りである。

1. 厚さ 0.4 mm, 外径 $\phi 5.0$ mm の円盤状の CuBe 製ガスケットを作成
2. CuBe 製ガスケットの中心にボール盤及びドリルを用いて $\phi 0.5$ mm の穴を開ける
3. ダイヤ キュレット面に穴の中心を合わせ加圧する(1 回目の型押し)
4. 圧力を抜き, CuBe 製ガスケット取り出し, 最薄部の厚みを測定・記録
5. 狭まった穴を人力でドリルを用いて $\phi 0.5$ mm まで拡張
6. CuBe 製ガスケット $\phi 0.5$ mm の穴に NiCrAl 製ガスケットをはめ込み加圧 (2 回目の型押し)
7. 圧力を抜き複合化されたガスケットを取り出し, 最薄部の厚みを測定・記録
8. NiCrAl ガスケット部 の中心に, 放電加工機を用いて $\phi 0.2$ mm の穴を開ける
9. 加工終了後, 取り出して穴位置の確認及び記録

加工前の CuBe 製ガスケットの厚みは 0.4 mm であるが, 1 回目の型押しにより厚みは約 0.2 mm まで薄くなる。さらに 2 回目の型押しにより 0.1 mm 程度まで薄くなる。試料スペースは $\phi 0.2$ mm, 高さ 0.1 mm, 試料空間の容積は 3×10^{-6} cm³ 程度である。

5-2-2 要素技術開発② 永久電流モード付 超伝導マグネット

次に永久電流モード付超伝導マグネットの開発について述べる。

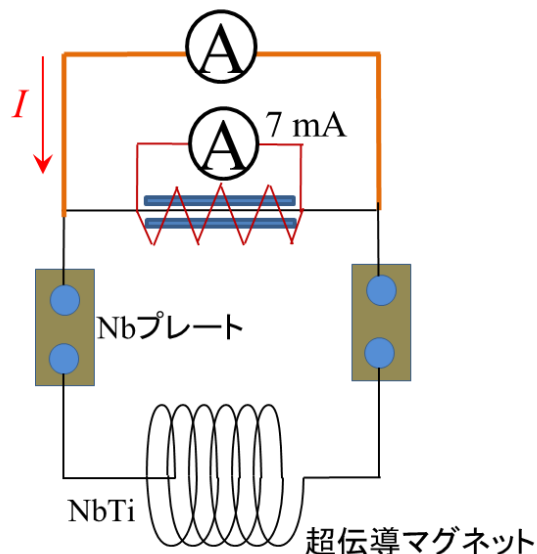


図 37. 超伝導マグネット回路図

磁場発生用のコイルは NbTi 製の超伝導線を用いている。端子台の Nb プレートも含め ^4He 冷凍機に固定することで、4.2 K の温度状態を維持し、NbTi 線を超伝導状態としている。外部の定電流源より電流供給を行う事で、磁場を発生、制御することができる。ただし、外部より電流を供給する経路上での発熱や、回路動作に伴う測定上のバックグラウンドノイズ発生する事で測定感度への影響が出ないようにするために、外部より電流供給を継続せず電流を流し続けることのできる永久電流モード (Persistent mode) 用経路を回路に加えている(図 37)。

これは、あらかじめ NbTi 製超伝導線を、NbTi プレートを通してループ状態を形成し超伝導状態の永久電流経路としている。この経路に対して超伝導状態を破壊するための回路を追加し、超伝導ループ状態と非超伝導ループ状態を任意に切り替える様にしている。

超伝導状態を破壊するための回路は、直径 1 mm 長さ 6 mm の Nb 金属棒(熱伝導率 $142 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)にマンガニン線を巻き付けたもので 80Ω 程度の抵抗値を持つ。このマンガニン線に外部より発熱をさせるための電流を印加し、部分的に NbTi の超伝導転移温度 $T_c = 9.5 \text{ K}$ 以上まで上昇させ超伝導ループ状態を破壊するスイッチ回路 (Heat switch 回路)としている。

過去何度か、超伝導状態を破壊できない場合があったため、新たに Heat switch 回路を製作した。温度上昇, NbTi 線への熱が伝わりやすくするために, 材料を変更した。表 8 に新旧の Heat switch 回路の比較を示す。図 38 に外観比較を示す。

表 8. Heat switch 新旧比較

	旧 Heat switch	新 Heat switch
巻き線材質	マンガンニン線	銅線
巻き線抵抗率	$4.82 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$	$1.68 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$
巻き線 熱伝導率	22 W/m・K	183 W/m・K
金属棒	ニオブ Nb	銅 Cu
金属棒 熱伝導率	142 W/m・K	183 W/m・K
Heat switch 部 抵抗値	80 Ω	240 Ω



(a)



(b)

図 38. Heat Switch 比較

(a):旧 (b):新

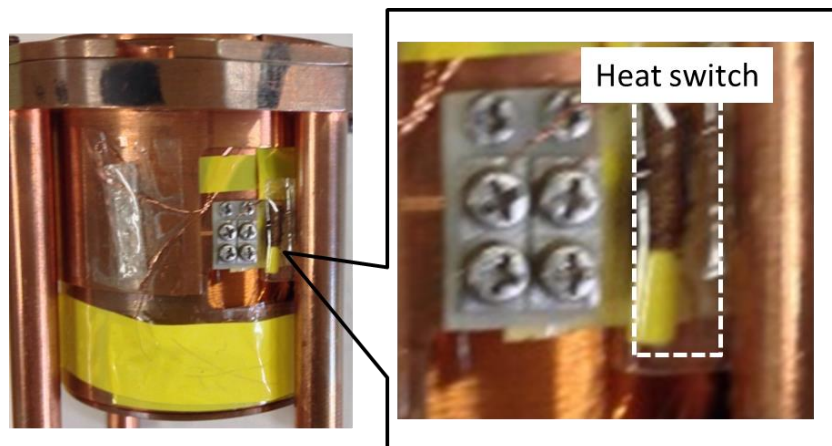


図 39. Heat Switch 取り付け状態の超伝導マグネット

Heat Switch の取り付け先の超伝導マグネットは 4.2 K を維持している為、超伝導マグネットからの熱伝導により、Heat Switch 回路動作中の発熱がしにくくなることを想定し、絶縁テープを巻きつけ熱伝導を抑制する事を加えている(図 39)。

図 40 に超伝導マグネットの動作検証を示す。

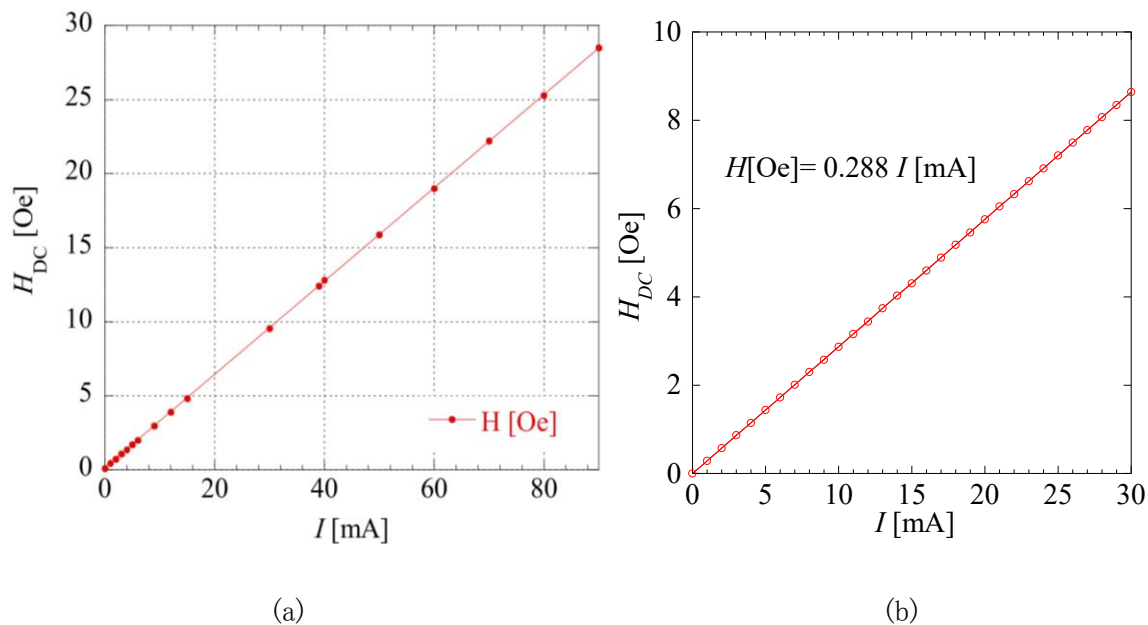


図 40. 外部印加電流値と発生磁場値の検証結果
(b): 10 Oe 以下の拡大)

超伝導マグネットによる外部磁場生成は 28 Oe 程度まで確認する事が出来た。また Heat Switch 回路の変更により、永久電流モードの動作性・安定性を向上する事が出来た。

5-2-3 要素技術開発③ コイル振幅評価手法

SQUIDI-VCM では、検出コイルを振動させることで磁束の変化が信号振幅として観測される。そのため本システムの検出コイルにおけるポイントは以下になる。

- ・検出コイルをサンプルの信号源である磁束が最も変化する距離で振動させる
- ・検出コイルの振幅量を定量的に把握する

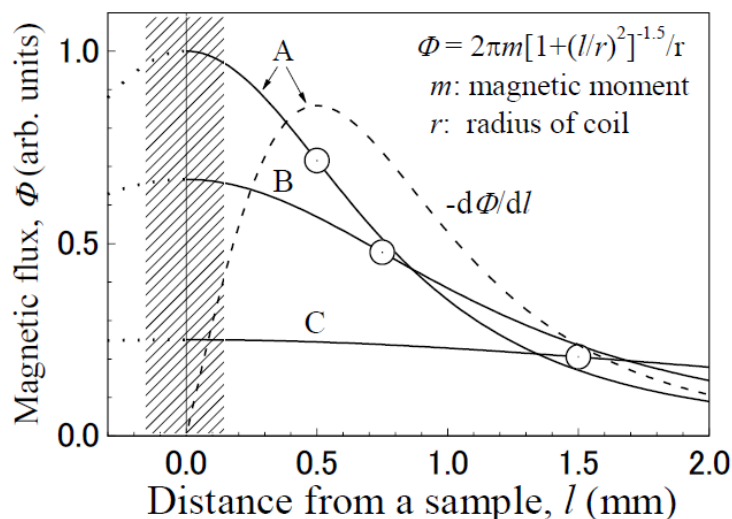


図 41. 磁束の距離依存性(コイル直径 A: 2mm, B: 3 mm, C: 8mm) [67] (図 20 の再掲)

図 41 は、サンプルからの距離に対して磁束量(実線)及び磁束勾配(破線)の関係を示した図である。図 41 中の A の結果を例にすると、磁束勾配(破線)が最大となるのはサンプルから 0.6 mm 離れたポイントとなる。現在の検出コイルのセッティング方法は非常にシビアな方法となっている。実際のセッティングは、まず常温下で検出コイルとガスケットを接触させている。低温下で検出コイルとアクチュエータを接続するジュラルミン製ステーの熱収縮を利用し、ガスケットから検出コイルを離している(図 42, 図 43)。この方法で、常に磁束勾配が最大となるポイントに配置する事は、至難の業である。測定中にこの配置場所を任意に変えることが可能になれば、測定感度の向上や安定した測定が出来る。今後、解決すべき要素技術の一つである。

検出コイルの振幅量を定量的に把握することは、測定精度の把握、性能向上をしていく上で重要な検証となる。検証手法として今回2種類を立案し(表 9)、それぞれについて比較検証を説明する。



図 42. 接続ステー部の拡大

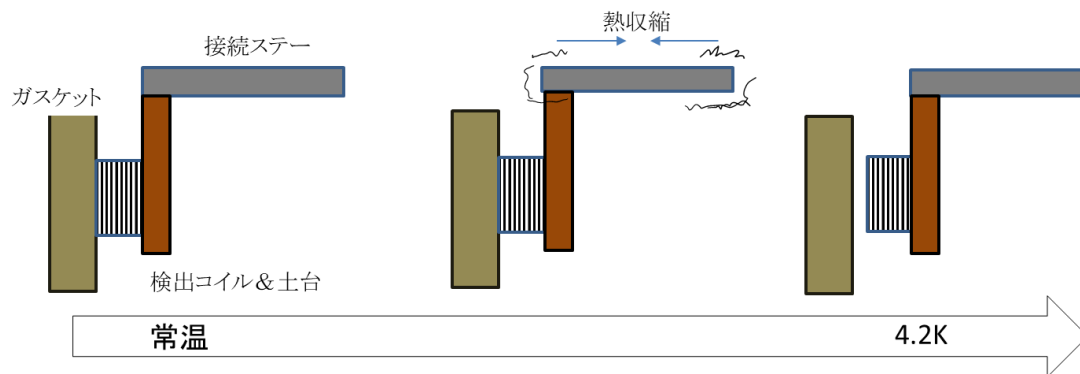


図 43. 検出コイルの配置セッティング

表 9. コイル振幅検出手法比較

	ホール IC を利用した振幅検出	コイル間結合を利用した振幅検出
振幅検出原理	ホール効果	誘導起電力+空芯コイル間の結合
信号源	磁石	コイル(直流電流による誘導起電力)
検出	ホール IC	コイル
メリット	市販のセンサ IC で 簡単に構築可能	温度影響を受けない構造のため 温度により測定値は変化しない
デメリット	IC の実力によるため 温度影響により測定値が変わる	センサを自作する必要あり 測定システムが若干複雑
SQUID-VCM との融合	温度域で振幅補正が必要であり困難	検出構造を小型化することで可能

まず、ホール IC を利用した振幅検出手法について説明する。

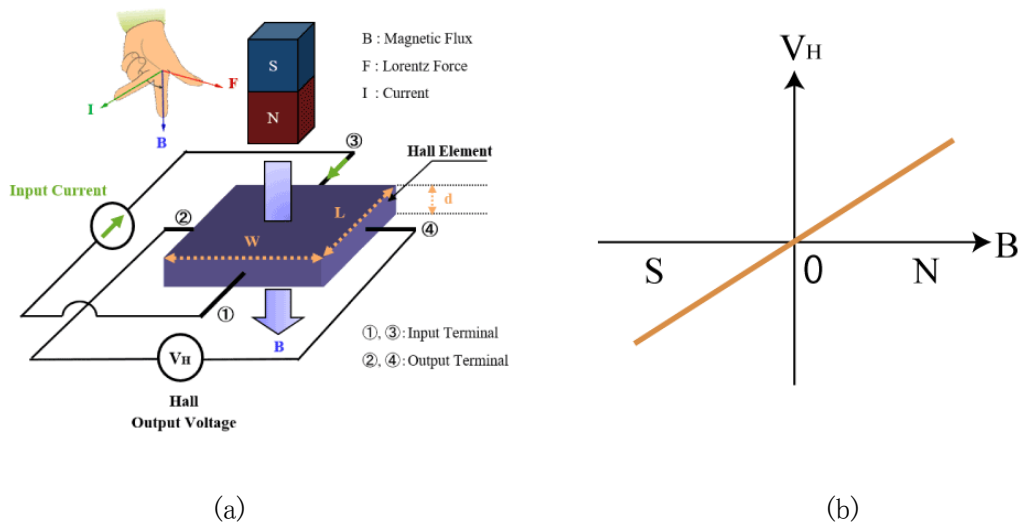


図 44. ホール IC 動作原理 [82]

(a):動作原理, (b):出力電圧特性

磁場の中に置かれた導体板に電流を流した際(図 44 中の③→①)に、導体中の電子がローレンツ力により導体板の図 44 ④面に移動する。その際に電子が集まった面は負に、もう片方の面(図 44 の②)は正に帯電する事になる。対となった②④面で作られる電場により電子が受ける力とローレンツ力が釣り合った状態により図②④で電位差が発生し、ホール起電力と呼ばれる。

ホール素子の種類を表 10 に示す

表 10. ホール素子比較

材料構成	電子移動度(cm^2/Vs)	バンドギャップ(eV)
InSb	75000	0.16
InAs	35000	0.33
GaAs	8000	1.43

電子移動度が大きいほど、感度が高く、バンドギャップが大きい方が温度変化の影響を受けにくい。本システムの振幅評価には温度特性が最も優れているホール素子が必要であったため、GaAs タイプの素子(東芝製 THS119)を選定している。

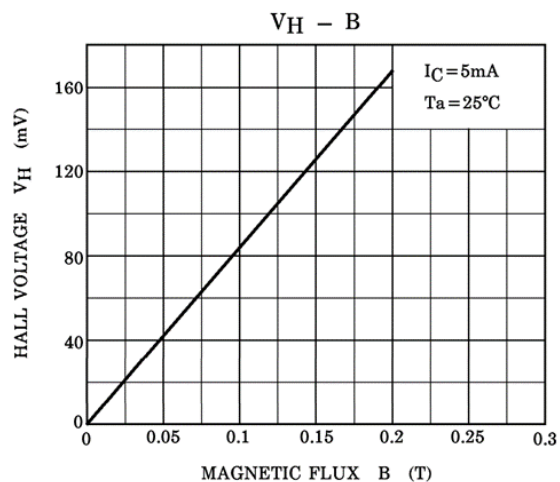


図 45. THS119 磁束対検出電圧特性 [83]

振幅評価は、検出コイル駆動部の先に磁束信号源となる磁石片を固定し、ホール素子が固定されたロッド棒を Z-stage によって上下に動かす。図 45 に、この実験用に制作した簡易型 SQUID 搭載冷凍機とヘリウムベッセルへの挿入の様子を示す(冷却される部分の詳細は図 47 で説明)。

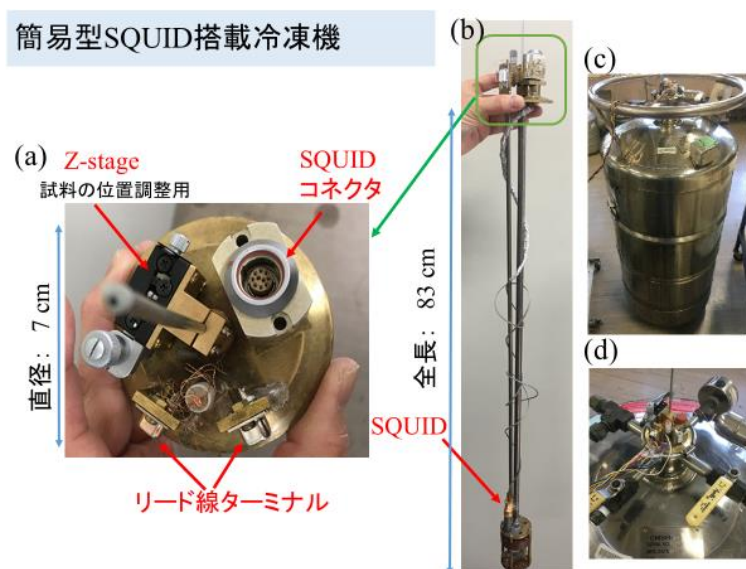


図 46. 簡易型 SQUID 搭載冷凍機 [84]

(a): 冷凍機トップ, (b): 冷凍機の全体写真,
(c, d): 冷凍機をヘリウムベッセルに挿入したときの様子

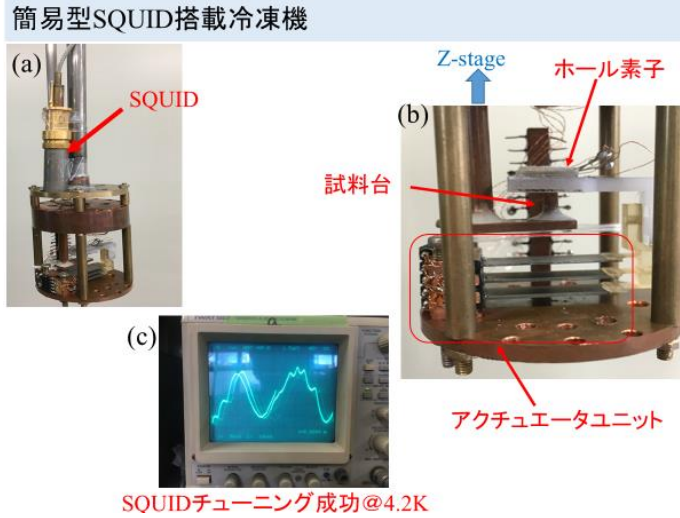


図 47. 簡易型 SQUID 搭載冷凍機の冷却部 [84]

(a):SQUID, (b):冷却部の写真, (c): 液体ヘリウム温度における SQUID チューニング

図 48 に SmCo 永久磁石とホール素子との間の距離 L を変化させながらホール起電力を測定する仕組みを示す。 L は図 46 の Z-stage (精度: $50\ \mu\text{m}$) で操作し、ホール素子と磁石を接触させたところから、両者の距離を徐々に離していった。

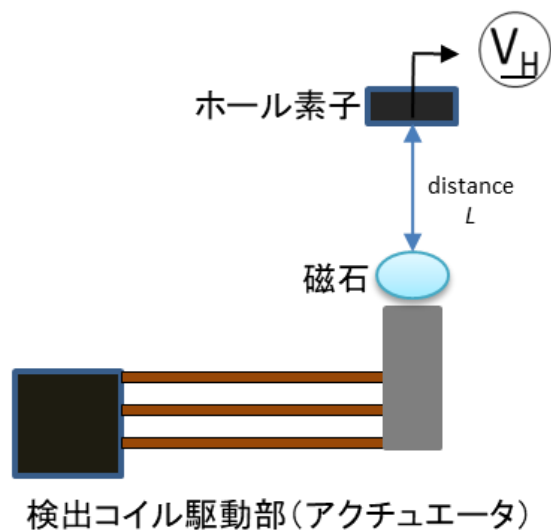


図 48. ホール素子による振幅評価の概略

図 49 に, 290 K におけるホール電圧 V_H の L 依存性を示す。 $L = 0.2$ mm 付近より有意な V_H の減少が始まり, $L = 0.2$ mm 付近より V_H の減少が顕著にあり, $L = 0.6$ mm 付近で勾配が最も大きくなる。図 50 はその磁束勾配が最も大きな $L = 0.6$ mm で, 168 Hz でアクチュエータを振動させ, V_H の周期的変化を観測する実験の概略図である。ホール電圧 V_H の周期的変化は, ロックインアンプを用いて観測した。

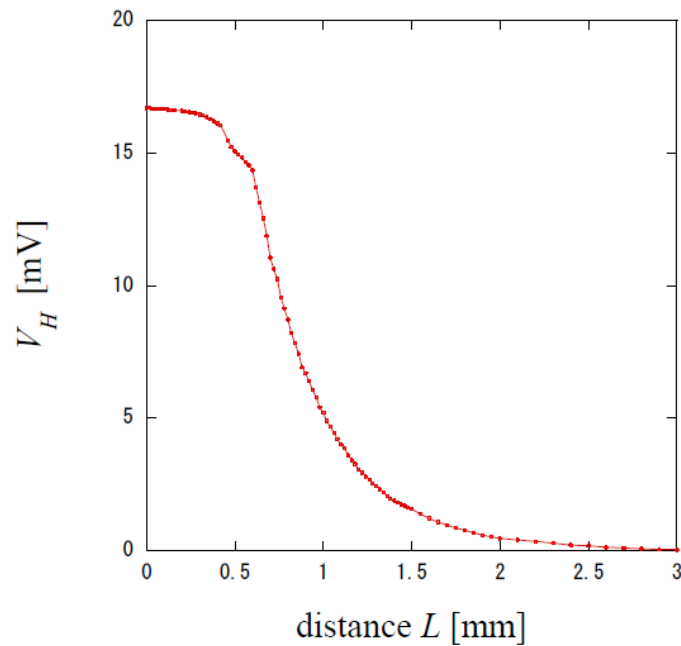


図 49. 290 K におけるホール電圧 V_H の L 依存性
(図 45 の情報より, 16.5 mV のホール電圧は約 200 Oe に相当する。)

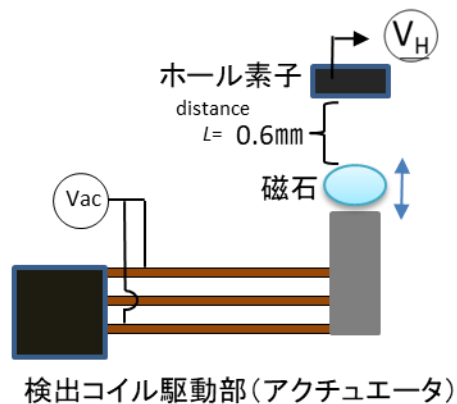


図 50. ホール素子による振動振幅評価のためのセットアップ (アクチュエータ駆動時)
ここでは, $L = 0.6$ mm のときを想定している。

図 51 に、290 K において、 $L = 0.6 \text{ mm}$ の位置でアクチュエータを 168 Hz で振動させたときの、アクチュエータに印加した交流電圧 V_{ACT} と ΔV_H の関係を示す。 ΔV_H が V_{ACT} に比例して大きくなることが分かる。図 49 のデータを基に、 ΔV_H を振動振幅に変換した図が図 51 (b) である。10 V_{AC} の印加電圧で振幅 70 μm の振動が得られることが分かった。図 52 は、 $L = 0.8 \text{ mm}$ の位置で同様の実験を行った時の結果であり、10 V_{AC} の印加電圧で振幅 60 μm の振動が発生することを示唆しており、 L の異なる2つの位置ではほぼコンシステントな結果が得られており、本測定システムの妥当性を示唆している。

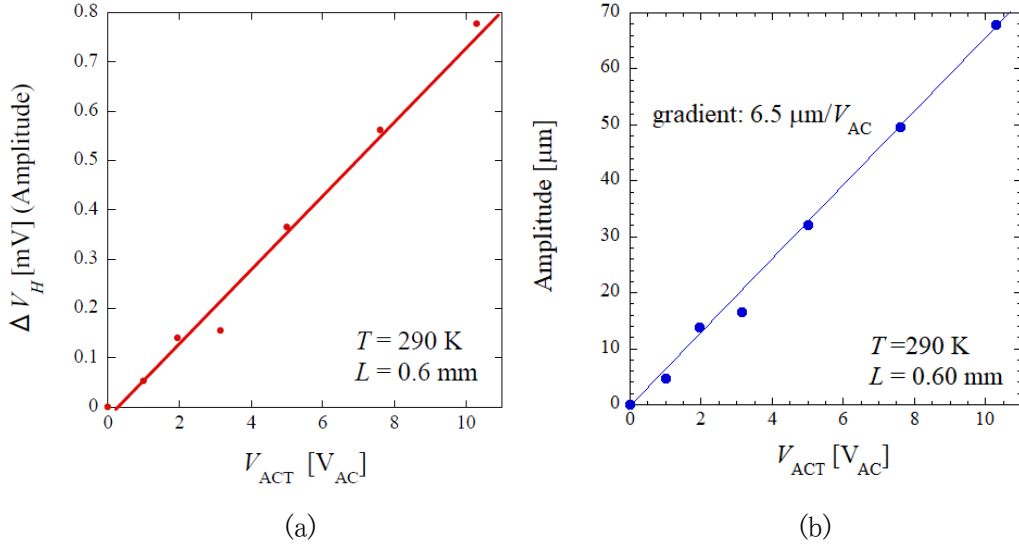


図 51. 290 K における $L = 0.6 \text{ mm}$ のときの V_H と V_{ACT} の関係 (a) と振動振幅と V_{ACT} の関係 (b) [84]

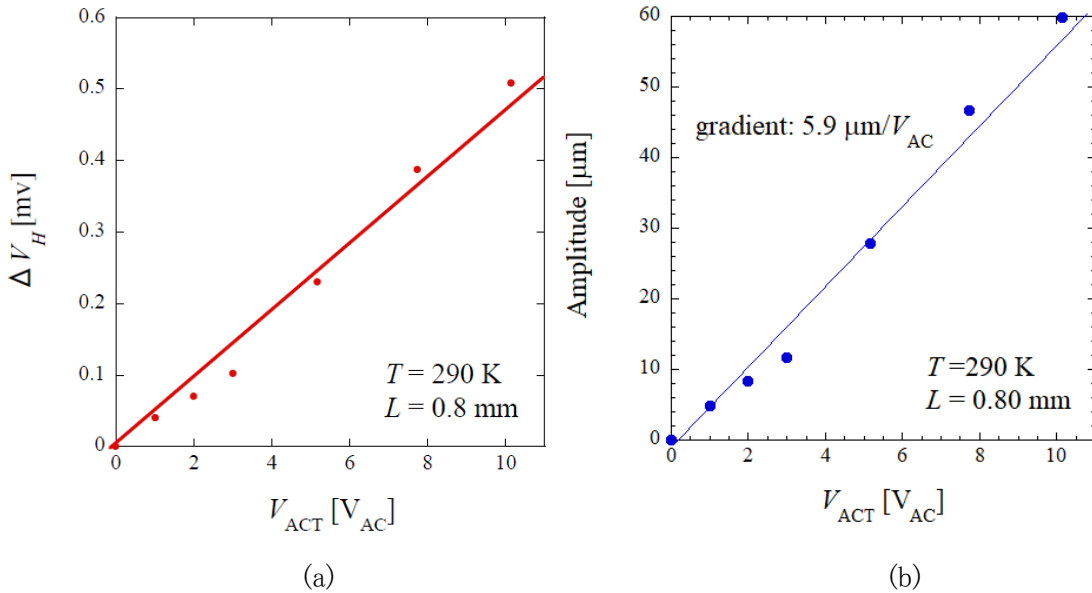


図 52. 290 K における $L = 0.8 \text{ mm}$ のときの V_H と V_{ACT} の関係 (a) と振動振幅と V_{ACT} の関係 (b) [84]

同様の測定は、室温(290 K)以外に、液体窒素温度(77 K)と液体ヘリウム温度(4.2 K)でも実施され、3つの温度での振動振幅のアクチュエータ駆動電圧依存性を図 53 で比較した。

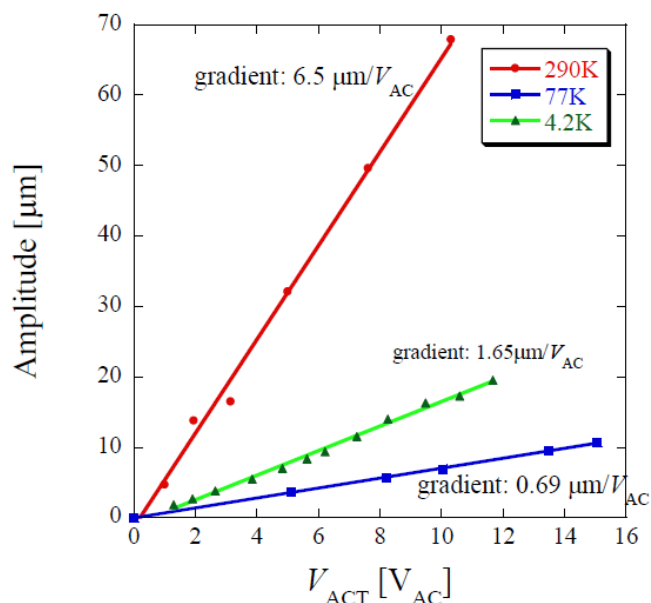


図 53. アクチュエータ印加電圧 V_{ACT} と振幅量の関係 (@ 290 K, 77 K, 4.2 K) [84]

この結果から、290 K 下ではアクチュエータ印加電圧 10 V_{AC} 時に約 60 μm の振幅が出来ている事が確認された。しかしアクチュエータに同じ印加電圧を加えても液体窒素温度 77 K では 7 μm 、液体ヘリウム温度 4.2 K では 16 μm 程度の振幅となることから、温度域によってはコイル振幅の大きさが変化することが伺える。実際、液体ヘリウムを用いて冷凍機を冷やしている過程で、65-70 K 付近で圧電バイモルフの共鳴条件が大きく変化することが経験的に知り得ており、高精度の実験を行うには、アクチュエータ部の温度を一定に保つ必要がある。また、今後広い温度域を測定する場合には、振幅量を一定にするためにアクチュエータに対して電圧補正制御を加えるなどの必要性も考えられる。

次に、コイル間結合を利用した振幅検出方法について説明する。

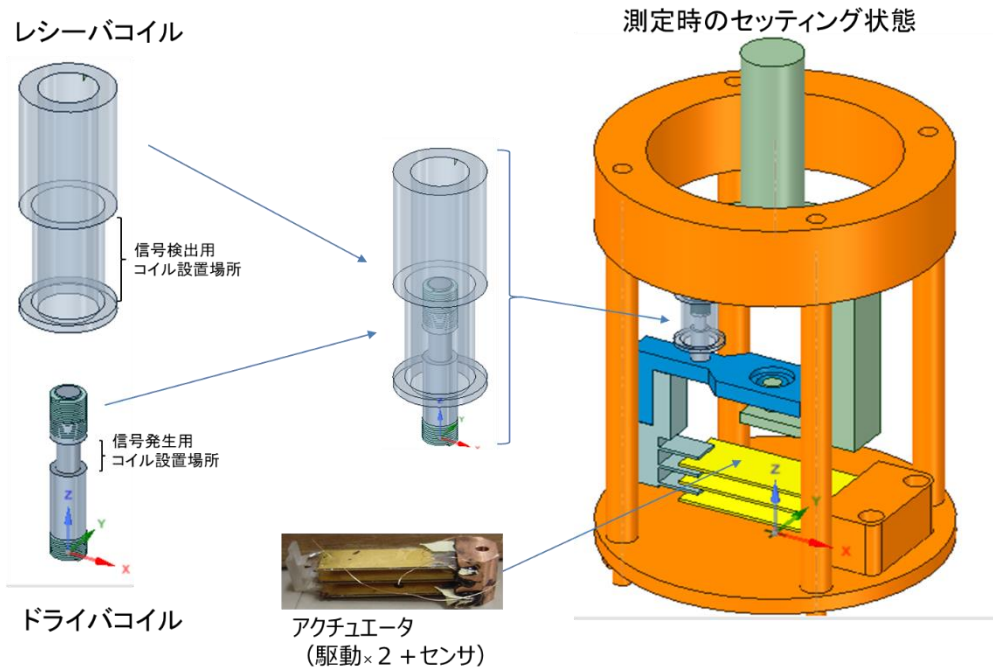


図 54. コイル間結合を利用した振幅検出方法の概略

この評価手法では、信号源となるのは磁石の様なサンプルではなく、ドライバコイルである。ドライバコイルには銅線を巻き付けられたコイル部分に直流電流を流すことで磁束を発生させる。磁束を受ける側のコイル(以降レシーバコイル)には電磁誘導によって誘導電圧が発生し、その大きさを観測する。

測定を行う際は、まず、ドライバコイルとレシーバコイルをあらかじめオーバーラップさせた状態から、オーバーラップ量を減らす方向にレシーバコイルを動かし、距離対検出電圧の関係を確認する。図 55 は液体窒素温度での距離と検出電圧の関係を示す。

図 55 の結果において、距離に対してコイル電圧は線形的に変化することを確認できた。なお、室温 290 K の測定と液体窒素温度 77 K の測定結果に差はほとんど無かった。

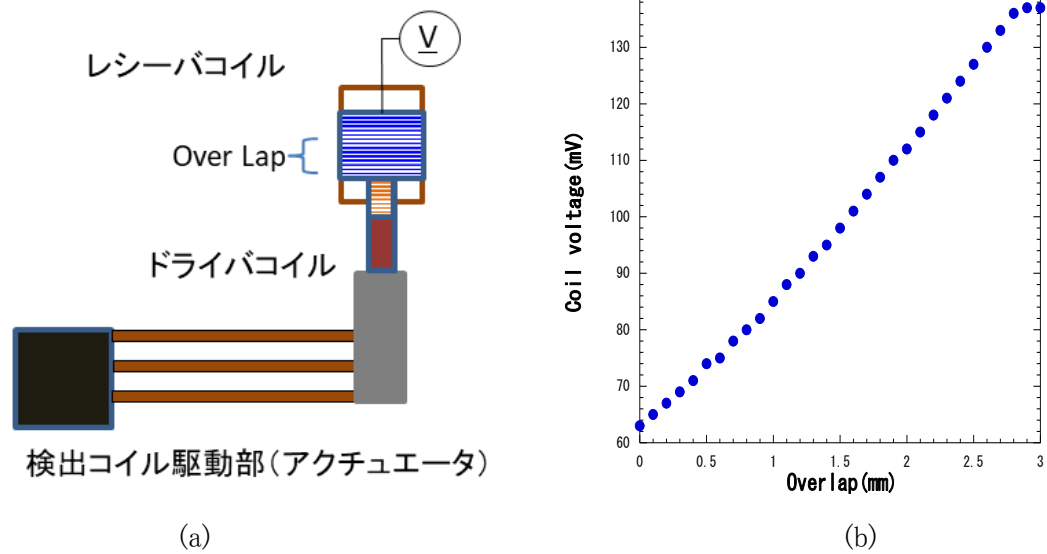


図 55. コイル間結合による振幅評価
(a):概略図, (b):液体窒素温度におけるコイル電圧距離依存性

次にアクチュエータ駆動時の振幅量評価について述べる。図 56 にその概略を示す。

ホール素子を使った場合と異なり, どの距離でも変化量は一定である為, オーバーラップ量をコイルサイズの半分となる 1.5 mm とした。

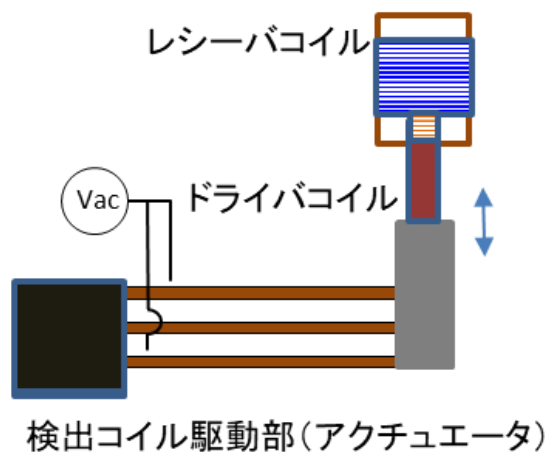


図 56. コイル間結合による振幅評価(アクチュエータ駆動時)

77 K におけるアクチュエータ印加電圧 V_{ACT} と振幅量の関係を図 57 に示す。

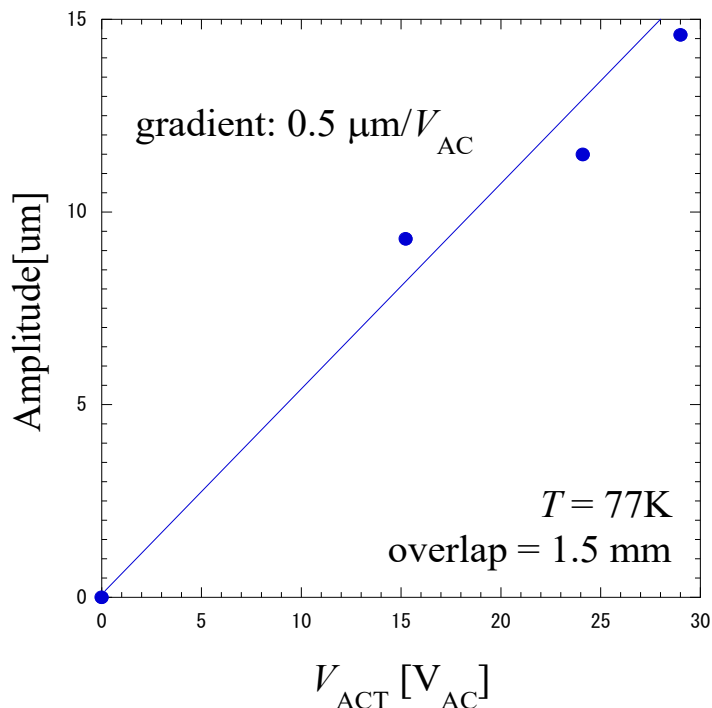


図 57. アクチュエータ印加電圧 V_{ACT} と振幅量の関係 (77 K)

ホール素子を使った場合の結果 (図 51(b)) と比較して、ばらつきのある結果となっている。これは測定系の違いが考えられる。具体的には、本測定では、USB タイプのオシロスコープ (Digilent 製 Analog Discovery2) を使用しているため測定精度低いことに起因していると推測される。ホール素子の場合にはオシロスコープでは振幅時のホール電圧を測定できなかったことからロックインアンプを使っており、結果的に高精度な測定をしていた。

コイル間結合を利用した場合も同様にロックインアンプによる測定を行う事で高精度な測定が可能と考える。またホール素子とは異なり、温度による変化がなかったことから、コイル結合による振幅評価の方が、今後の磁気測定システムへの融合に期待があると考ええる。

尚、本測定は諸事情 (コロナ禍の影響) により、窒素温度 77 K のみの結果となってしまっている。今後世の中の情勢が落ち着いた際に再度測定を実施したい。

5-2-4 要素技術開発④測定温度域の拡大

これまでの測定温度域は、約 80 K までであったが、100 K までの測定温度域拡大を目指す。測定温度が 80 K までにとどまっているのは、検出コイルの NbTi 線が超伝導状態を維持できなくなったことが要因にある。これは DAC の直近に検出コイルを配置している事に起因する。

DAC を使った磁気測定では、ダイヤモンドを介してサンプルの温度コントロールを行う。ダイヤモンドは熱伝導率 $2000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と非常に熱を伝えやすい物質である。そのため、検出コイルはダイヤモンドからの輻射熱により、NbTi の超伝導転移温度 (9.5 K) を超える温度まで上昇していると推測された。

尚、検出コイルは He ポッドに固定しており、4.2 K の温度を熱アンカーとしている。そのため、He ポッドからの熱伝導性を向上させ検出コイルの温度上昇を抑制する事で測定温度域の拡大を狙った(図 58)。

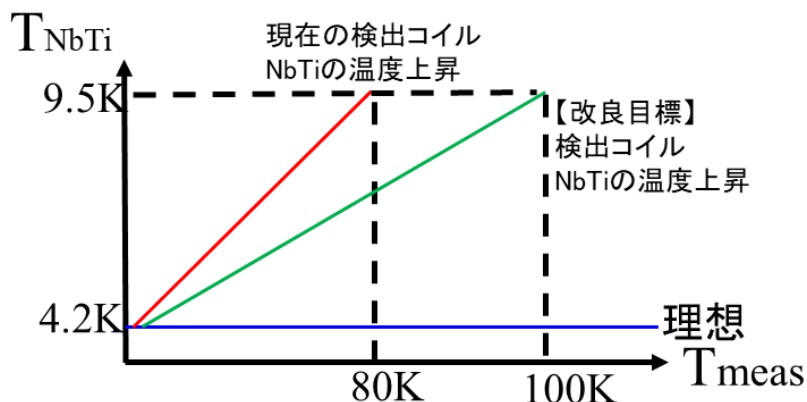


図 58. 検出コイル (NbTi 線) の測定温度域における温度上昇 (概略図)

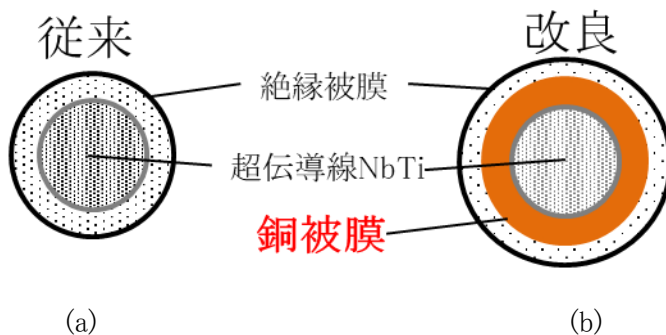


図 59. 検出コイル材の変更比較

(a): 従来の NbTi, (b): 銅被覆追加 NbTi 線

表 11. 検出コイル線材比較

	従来線	改良線
芯材	NbTi	NbTi
芯材径	$\phi 30 \mu\text{m}$	$\phi 30 \mu\text{m}$
銅被膜	なし	厚み $7.5 \mu\text{m}$
絶縁被膜	ホルマル	ホルマル
絶縁被膜厚	$10 \mu\text{m}$	$10 \mu\text{m}$
材料メーカー	Supercon Inc. (アメリカ)	Supercon Inc. (アメリカ)

図 59 及び表 11 に従来の検出コイルと改良を加えた検出コイルの比較を示す。改良線では、熱伝導性が良い銅製の被覆が NbTi 線とホルマル絶縁被覆との間に追加されている。NbTi の熱伝導率は $1.19 \times 10^{-3} \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ 、銅 (OFC) の熱伝導率 $2.5 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ [85] となっており、NbTi 線の熱アンカー先の 4.2 K を効率よく検出コイルまで熱を伝えることが可能となる。

図 60 に銅被覆を追加した NbTi 線による測定限界温度域の検証結果を示す。

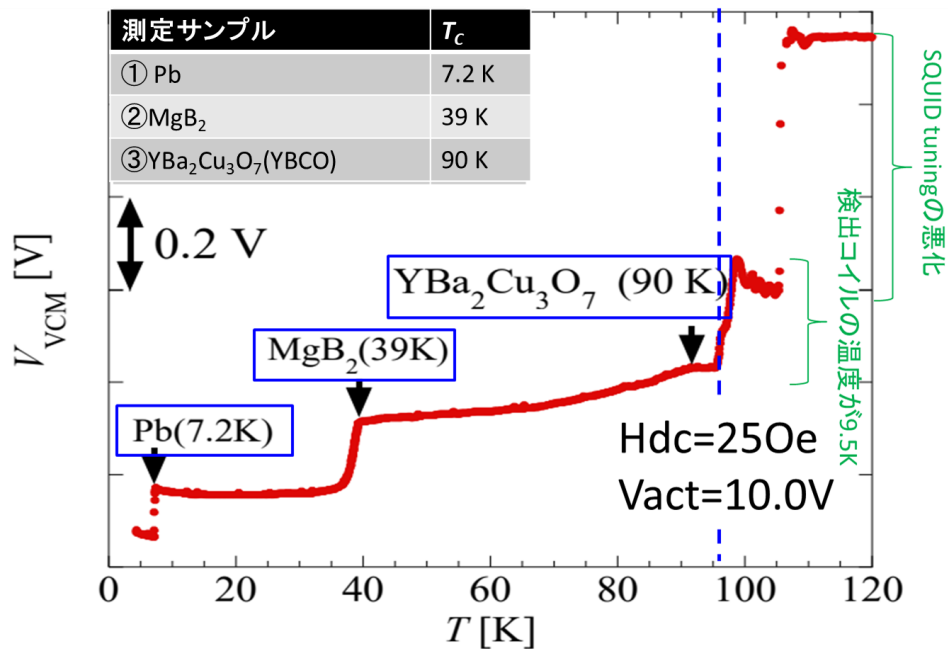


図 60. 改良線による限界測定温度域の検証

サンプルは Pb ($T_c = 7.2$ K), MgB_2 ($T_c = 39$ K), $YBa_2Cu_3O_7$ ($T_c = 90$ K) の 3 つとし、同一試料空間に格納し測定をしている。それぞれの T_c は確認出来ていたが、95 K 付近で液体 ^4He が枯渇したことにより限界温度の測定はできなかった。そのため、液体 ^4He が測定中に枯渇をしないように測定途中で液体 ^4He を追加充填することで限界測定温度の再測定を実施した(図 61)。

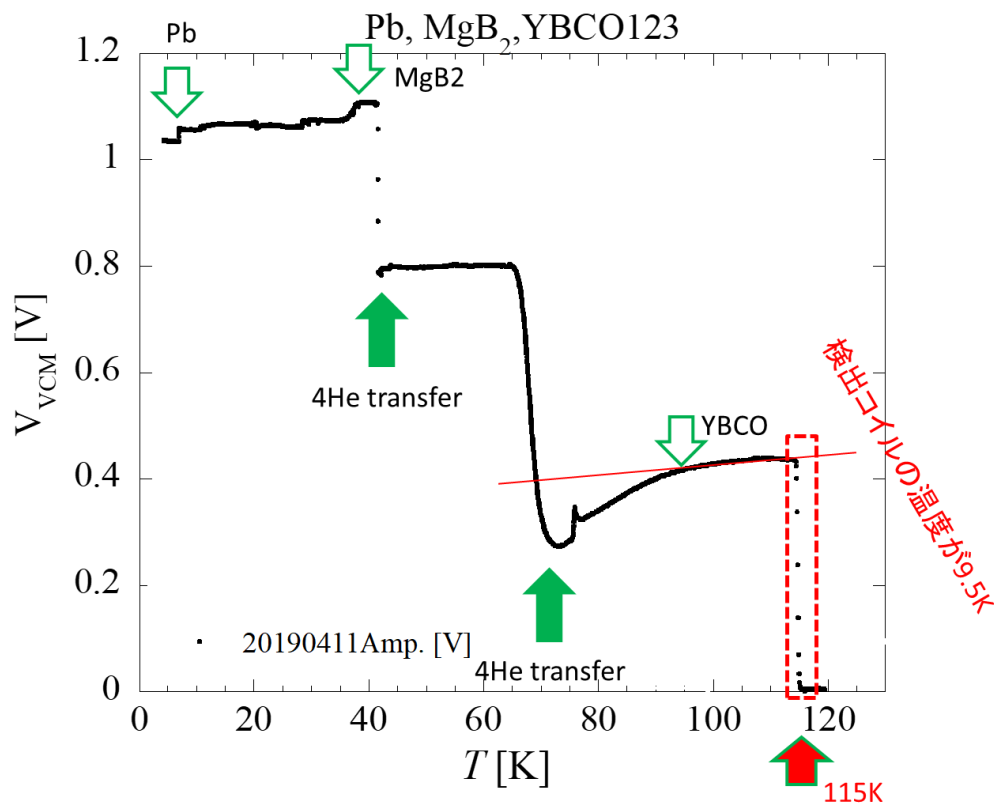


図 61. 限界測定温度域の検証(再)

温度が 40 K, 70 K の時に液体 ^4He を追加しており、その影響が SQUID 電圧に表れてしまっているが、試料の Pb, MgB_2 , YBCO123 の T_c は確認が出来ている。115 K で SQUID 電圧 (V_{VCM}) が大きく変動しており、測定温度域としては 115 K まで拡大できたことを確認した。しかし、この測定においても測定時間の関係上 115 K 付近で液体 ^4He が枯渇したと思われる。再度 限界温度域の検証は必要ではあるが、目標の測定温度域 100 K は達成することが出来た。

銅被覆追加以外に、測定温度域の拡大の解決策として挙げられるのは、NbTi よりも超伝導転移温度が高い材質の選択である。現在、超伝導の線材として開発、実用化がされているものは 6 種類ある(表 12)。

表 12. 超伝導線材の特長 [86]

材質	超伝導転移温度 T_c	臨界磁場 (4.2 K)
NbTi	9.5 K	11.5 T
Nb ₃ Sn	18 K	26 T～28 T
Nb ₃ Al	17.5 K～18.5 K	25 T～30 T
MgB ₂	35 K～39 K	35 T～39 T
Bi(2212)系	70 K～85 K	数十 T～100 T 以上
Bi(2223)系	105 K～115 K	数十 T～100 T 以上
イットリウム系	～90 K	数十 T～100 T 以上

検出コイルは $\phi 2$ mm 程度の空間に数ターンから数十ターン巻くため、応力に対して粘りがあり、線材自体の径サイズが大きくても数百 μm 程度である必要がある。もしくは、線材の様な形ではなく、薄膜でコイルを形成するなど有効と考えられる。現在の状況を鑑みると測定温度域の 1/10 程度が線材に求められる臨界温度と仮定するならば、室温域までの測定を出来る様にするためには、超伝導転移温度 30 K 程度のものが選択出来ればよいと思われる。MgB₂ は更なる測定温度域の改善のための材料候補になりえる可能性がある。

例えば 0.2 mm 以下の直径を有する MgB₂ 線材として、ステンレスをシースに用いた powder-in-tube(PIT)材が開発されており、直径 0.1 mm の線材では MgB₂ の直径は 0.04 mm である [87]。ステンレスがシースの PIT 線材をコイル状に巻く際に、ステンレスが曲げに弱い為、超伝導組織が切断されてしまう。そこで、コイル形成後に焼成をする必要があるが、MgB₂ の直径が細すぎるため焼成もどれだけ効果があるか疑問である。さらに、ステンレスは磁性を有しており、検出コイルには不向きである。YBCO 径については薄くて曲げ性に優れたリボン状であることは利点であるが、リボンの縦幅が数 mm あり、ダイヤモンドアンビル周りの限られた空間に配置することに不向きであり、超伝導接続の取り出し部に問題がある。また、YBCO 薄膜で 5 mm 角のスペースに 10 ターン程度のコイルを機械加工で製作しようとしたが、超伝導組織が分断され、使いものにならなかった。いずれにしても、最後に、超伝導線材と

SQUID を超伝導状態で接続する必要があるため、接続性(相性)の良し悪しも現実的な問題として検証が必要になる。こうなると、限られた空間で数十ターンの検出コイルを用意しようとすると、現在のところ、必然的に NbTi を選択せざるを得ない状況にある。いずれにしろ、線材変更による測定温度域の拡大は今後の要素技術開発の一つである。

5-2-5 要素技術開発⑤ コイル振動制御機構

次にコイル振動機構(アクチュエータ)の開発について説明する。

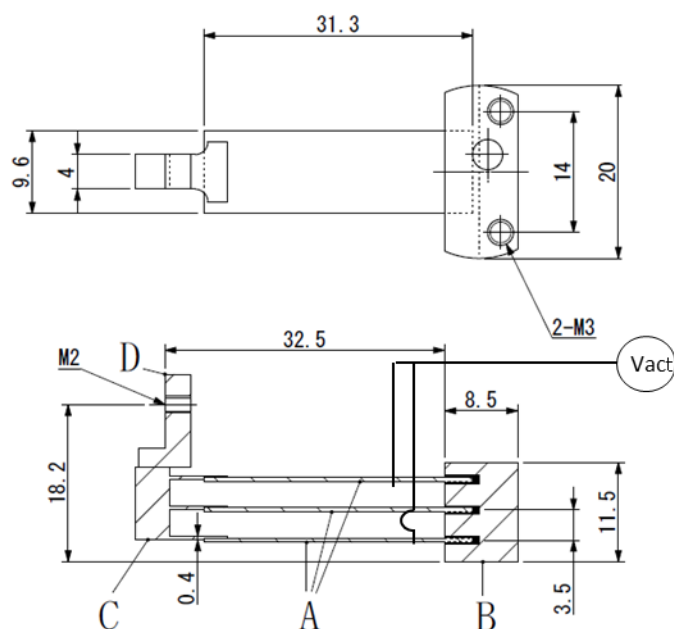


図 62. アクチュエータ寸法図面 [67]

A:圧電バイモルフ, B:Cu, C:スタイキャスト 1266

アクチュエータは、圧電バイモルフ素子を 3 枚使用する構造となっている(図 62 の A 部分)。上下 2 枚が駆動用、真ん中がセンサ用としている。また圧電バイモルフの先には、検出コイル部までの接続ロッドを固定するための土台(スタイキャスト 1266 製)が用意されている。圧電バイモルフ(FDK 製)以外はすべて自前で加工製作しているものになる。



図 63. アクチュエータ（石塚式の複製）（図 30 の再掲）

図 63 は石塚式で使用しているアクチュエータの複製品になる。なお、圧電バイモルフは、村田製作所製の特注品 TX-97-1325 を使用している。

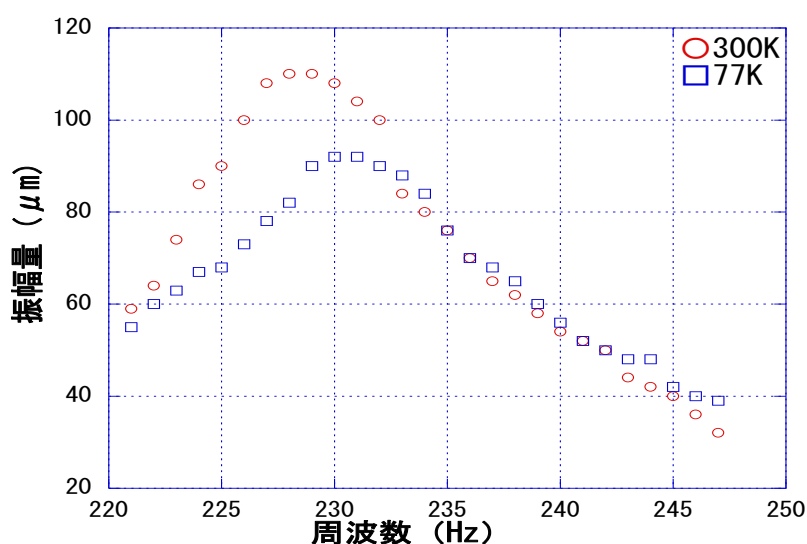
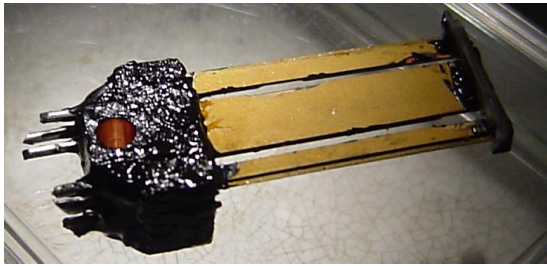


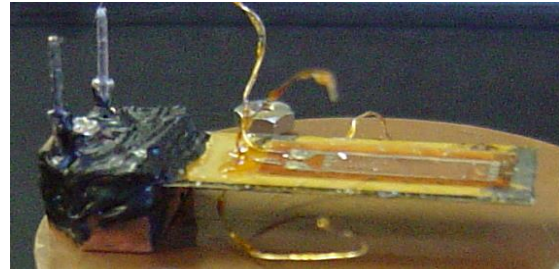
図 64. アクチュエータ(石塚式の複製)の共振周波数特性

図 64 に示すように、共振周波数は 77 K で約 230 Hz となっている。石塚氏らが開発したアクチュエータの共振周波数は 160 Hz 付近となっており、40 % 程度共振周波数が高くなっている。主に共振周波数を決めるのは圧電セラミクス自身の特性ではあるが、アクチュエータ構造自体の仕上がり寸法にも左右されるため、特性を近づけるには、アクチュエータを組み立てる治具からすべて複製する必要があると考える。

複製とは別に、振幅検出装置を追加で組み込むことを想定しアクチュエータの小型化を狙った開発も過去行っている(図 65)。



(a)



(b)

図 65. アクチュエータ小型化開発 [88]

(a):圧電素子分割構成, (b):圧電素子長さカット

共振周波数は、小型化により高くなる傾向である。独自開発の SQUID-VCM では図 65(b)のアクチュエータを実用として使用するに至った。複製及び、小型化の技術開発は検討を重ねたものの、石塚式の SQUID-VCM で最適な共振周波数をターゲットにした開発は、まだ手付かずの状態である。これはロックインアンプの性能(例えば位相ノイズなど)と、共振周波数を含めたアクチュエータの振幅性能とのバランスを考える必要がある。システムで最適なアクチュエータの開発は今後の要素技術開発の一つである。

5-2-6 要素技術開発⑥ アクチュエータ駆動アンプ

アクチュエータ駆動アンプにおける問題点は、設計から既に 30 年近く経過していることもあり、現在では入手が出来ない素子もいくつかあり修理が出来ない事である。そのため、現在入手可能な素子でアクチュエータ駆動制御回路を開発する必要がある。

アクチュエータ駆動回路は大きく分類すると電源回路、駆動アンプ回路、フィードバック制御回路の 3 つである。電源回路は市販の安定化電源等を流用することが用意である為、フィードバック制御回路と駆動回路に絞り、開発する事とした。

■駆動アンプ回路

石塚氏が開発した駆動アンプ回路は、電源電圧を $\pm 55\text{ V}$ とした高電圧出力が可能な構成としており増幅回路構成としては、トランジスタ等の組み合わせの回路としていた。この中で使用しているトランジスタは既に廃番となり入手が出来ない状態であった。現在入手可能な素子を探したところ、トランジスタの

組み合わせで構成するのではなく、IC で実現できる素子が見つかった。IC はアナログデバイセス社製 ADA4700-1 とした。旧駆動アンプとの比較を表 13 に、出力歪み性能測定の比較を図 66, 67 に示す。

表 13. 駆動アンプ回路性能比較

	旧駆動アンプ	新駆動アンプ
主要素子	トランジスタ, OPAMP	IC (ADA4700-1)
部品点数	33 個	9 個
電源電圧	2 系統 ($\pm 15\text{ V}$ & $\pm 55\text{ V}$)	1 系統 ($\pm 5\text{ V}$ ~ $\pm 50\text{ V}$)
出力雑音	-100 dB	-126 dB
出力歪み	0.005 % (出力 10 Vrms)	0.0002 % (出力 10 Vrms)

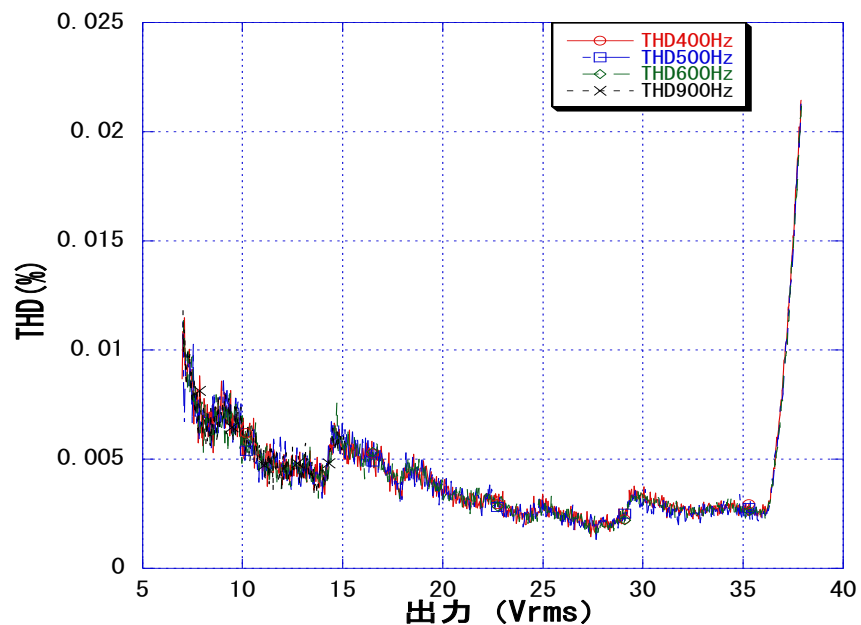


図 66. 旧駆動アンプ回路出力歪性能 [88]

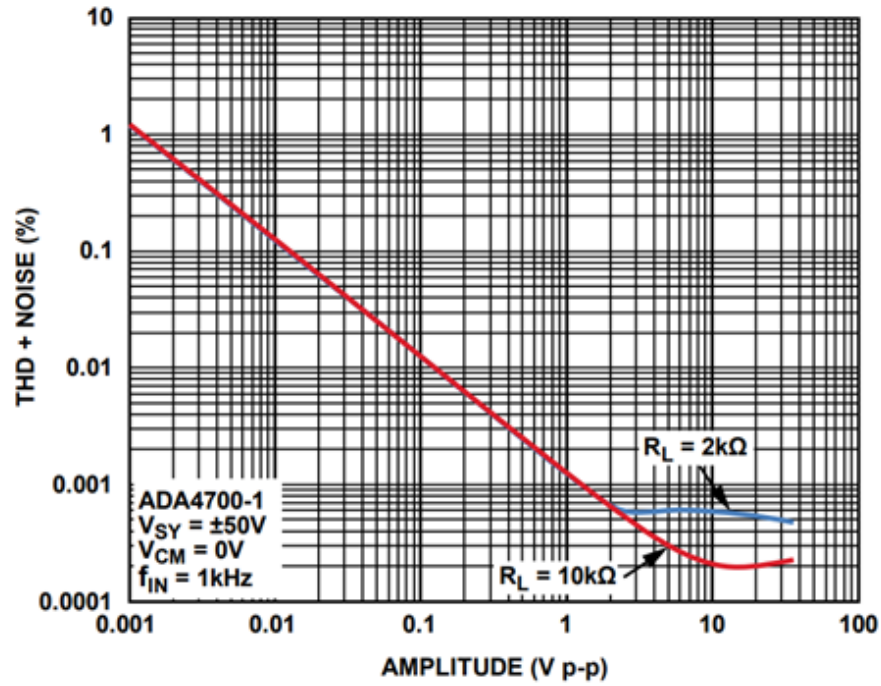


図 67. 新駆動アンプ回路出力歪み性能 [89]

出力雑音 26 dB の改善, 出力歪み 27 dB の改善が出来ており, 駆動信号のクオリティが格段に向上出来ている。システムのバックグラウンドノイズの低減による効果が期待される。

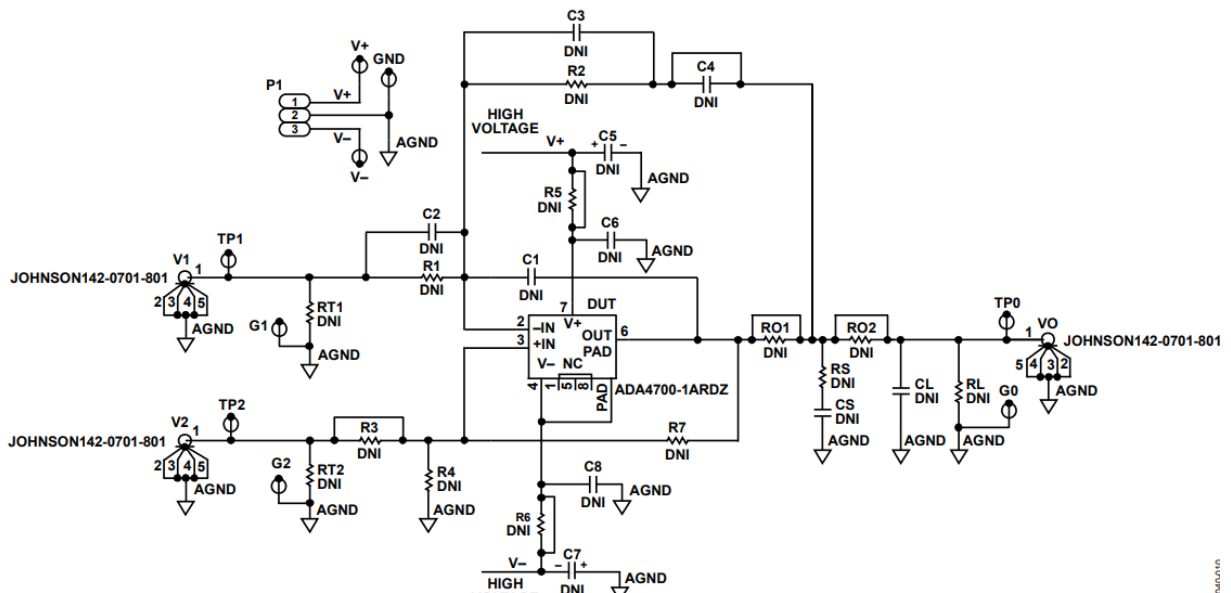


図 68. 駆動アンプ回路図 [90] (使用部品は R3,R4,C1,C6,C8,R2,RO2,RL,DUT)

表 14. 新駆動アンプ回路部品リスト(部品番号は図 68 の番号)

部品番号	品名	定数	品種	備考
R3	抵抗	3 k Ω	薄膜抵抗	－
R4	コンデンサ	0.01 μ F	フィルムコンデンサ	R4 部にコンデンサを 実装
C1	抵抗	3 k Ω	薄膜抵抗	C1 部に抵抗を実装
C6	コンデンサ	1 μ F	フィルムコンデンサ	－
C8	コンデンサ	1 μ F	フィルムコンデンサ	－
R2	抵抗	27 k Ω	薄膜抵抗	－
RO2	抵抗	100 Ω	MELF 抵抗	－
RL	抵抗	510 Ω	MELF 抵抗	－
DUT	IC	ADA4700-1	－	－

図 68 及び表 14 に新駆動アンプ回路の回路図及び部品リストを記載する。部品点数も 72 %低減し、簡素化, 小型化を実現。修理, 複製が容易に行える駆動アンプ回路となっている(図 69)。

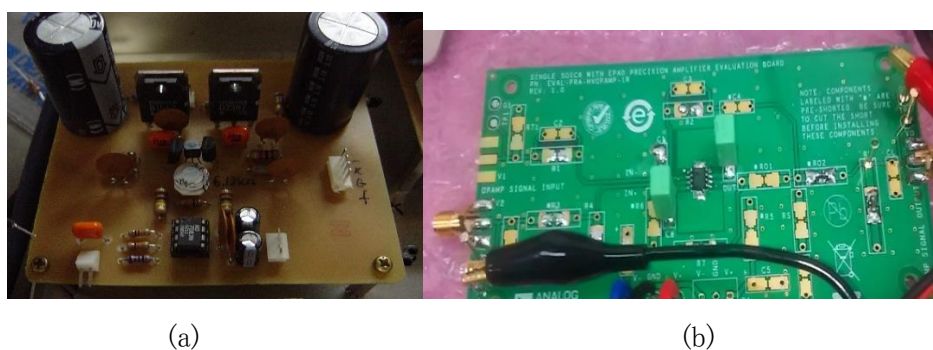


図 69. 駆動アンプ回路

(a):旧, (b):新

新駆動アンプの基板は EVALPRAHVOPAMP-1RZ を使用

■フィードバック制御回路

フィードバック制御回路の構成を分けるとセンサ増幅部、位相調整部、位相検波部、AGC 部、フォトカプラ駆動部と分けられる。この中でも重要になるのは、位相検波部とフォトカプラ部になる。

位相検波部は、アナログデバイス社製 AD630 を使用しており、代替品が現在ないが、まだ生産を継続しているため、そのままとしている。

フォトカプラ部はモリリカ製 MCD5221H を使用している。2005 年ごろはかろうじて入手出来ていたが、現在は入手不可となっており、代替品による開発が必要となった。フォトカプラ部と関連する AGC 回路部を図 70 に示す。

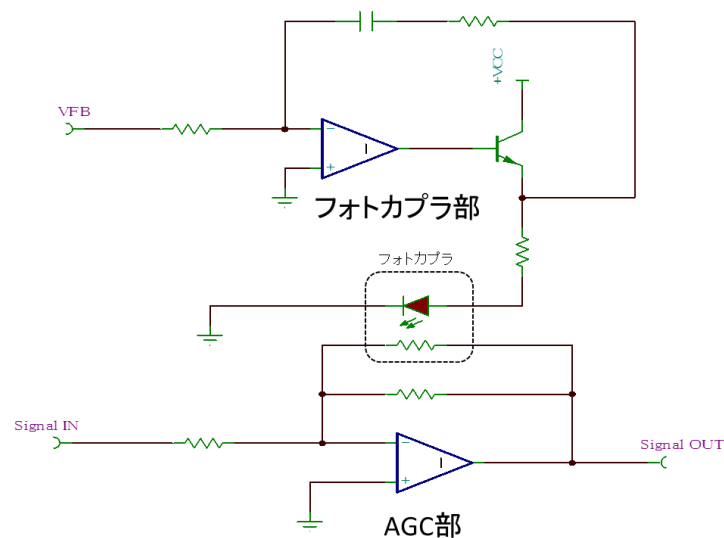


図 70. フォトカプラ部及び AGC 回路部

MCD5221H は、内部のフォトダイオードの動作状態により内部抵抗部の抵抗値が変るフォトレジスタである。AGC 回路のフィードバック抵抗と抵抗部を並列接続する構成により出力の増減をコントロールしている。今回フォトカプラ部には、Advanced Photonix 社製 NSL-28 を選択した (表 15)。フォトダイオード ON 時の抵抗値が NSL-28 により低くなっているが、出力増減機能は有効である。

表 15. 新旧フォトカプラ比較

	旧フォトカプラ	新フォトカプラ
品番	MCD5221H	NSL-28
メーカー	モリリカ	Advanced Photonix
内部	フォトダイオード+レジスタ	フォトダイオード+レジスタ
フォトダイオード OFF 時抵抗	数 M Ω	10 M Ω
フォトダイオード ON 時抵抗	600 Ω	400 Ω

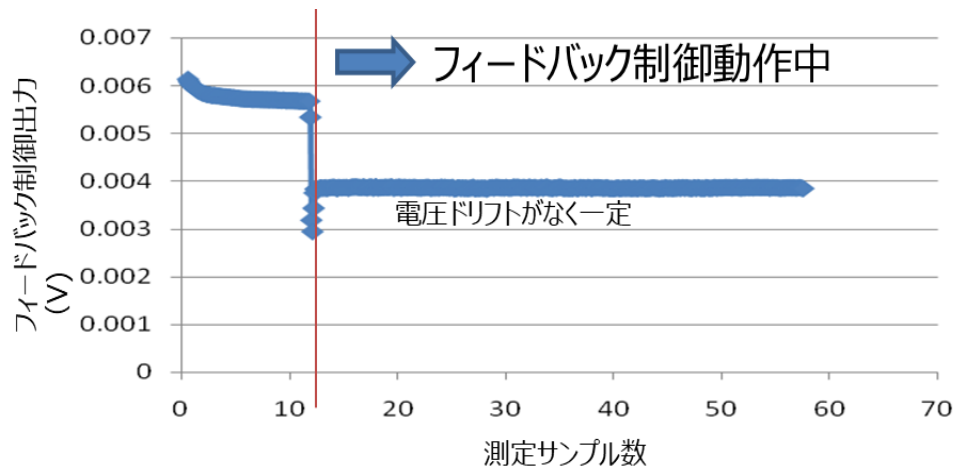
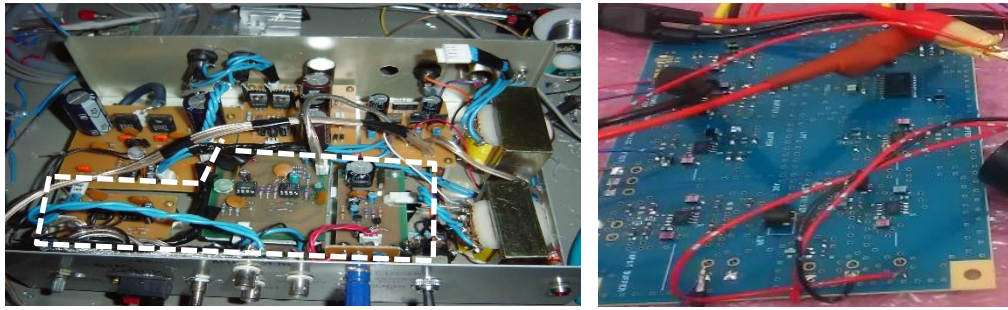


図 71. 新駆動制御回路によるアクチュエータフィードバック制御動作の検証

図 71 に新駆動制御回路による動作検証を示す。図 71 のフィードバック制御出力は、アクチュエータのセンサ出力部の信号をモニタしている。フィードバック制御が ON になっていない間は電圧ドリフトが起こっており、測定サンプル数(時間)に対して徐々にレベルが低下している。フィードバック制御を ON としてからは電圧ドリフトが無く、常に一定の出力をモニタしている。

これにより、フィードバック制御回路のバージョンアップ出来た。図 72 に新旧フィードバック制御回路の比較を示す。旧フィードバック制御回路は 3 枚基板構成としていたが、今回1枚基板構成に手直ししており、システムの簡素化、小型化も実現している。



(a)

(b)

図 72. フィードバック制御回路

(a): 旧 (点線枠が旧フィードバック制御回路), (b): 新

今回開発したフィードバック制御機構の特徴の一つとして、アクチュエータ印加電圧が小さい領域でもフィードバック制御駆動電圧の閾値の調整を可能にしたことがある。これまでは、アクチュエータ印加電圧 V_{ACT} を 20 V_{AC} 以上にしなければならなかったが、図 73 に示すように、加圧とともにガスケットとコイルの相対位置関係が変化する中で、フィードバックを発動する前に、コイルとガスケットを接触してしまうことが頻繁に起こっていた。この問題を解決するために、センサ信号経路に増幅回路を追加しハード的に対処することにした。尚、増幅回路にはゲインを調整する機構を設け、フレキシビリティを持たせた(図 74)。

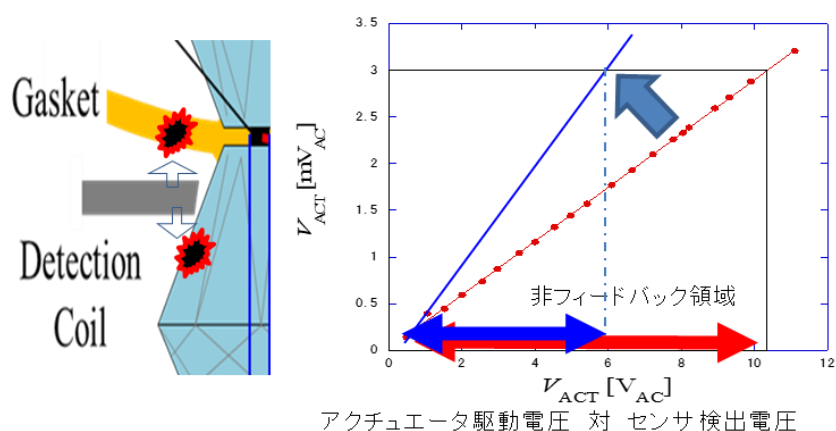


図 73. 検出コイルのフィードバック制御領域の拡大の概略図

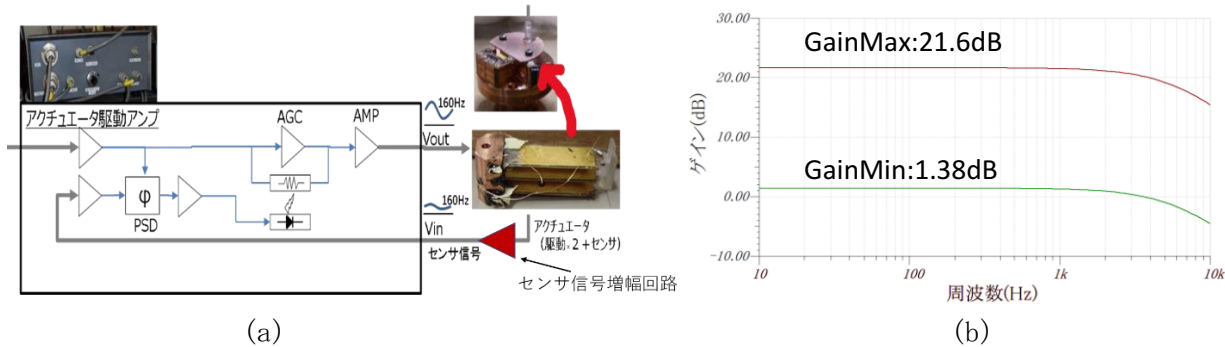


図 74. センサ信号増幅装置
(a):概略図, (b):増幅回路性能

今回, 自作した新しい増幅回路によって, V_{ACT} が $10V_{AC}$ 程度でもフィードバックを発動することが出来るようになった。図 75 に, 増幅回路 ON のとき(a)と OFF のとき(b)のデータを比較するが, scatter はさほど変わらないが, 温度ドリフトが約半分軽減されている。

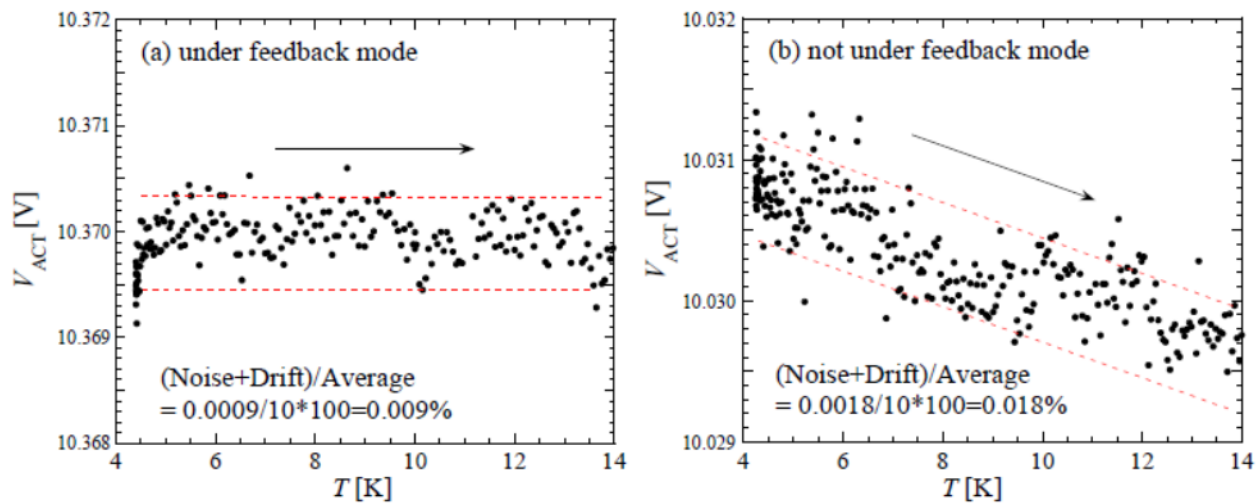


図 75. SQUID ドリフトの比較 (@設定 $V_{ACT} = 10 V_{AC}$)

(a):増幅回路 ON, (b):増幅回路 OFF

第6章 物性測定例

6-1 単一元素超伝導体 Lead (Pb)

液体ヘリウム温度付近の数Kの温度域においては、アクチュエータの振動ドリフトがほとんどないことから、常圧で 7.2 K に超伝導転移温度を有する鉛(Lead; Pb)を用いて、「直流磁場の効果の実証」と「測定限界」を評価する実験を行った。測定試料のサイズは、 $0.10\text{ mm} \times 0.10\text{ mm} \times 0.05\text{ mm}$ の、図76(a)に示されている破片1つを測定試料とした。

図76(b)は直流磁場値を 0.1 Oe から 3.3 Oe まで変化させた時の VCM 信号 (以下, VCM 出力電圧 V_{VCM}) の温度依存性を示す。すべての磁場値で 7.2 K 付近に急峻な磁気異常が観測されている。Pb は静水圧性が悪くてもマイスナー信号がブロードにならず、また、臨界磁場が 800 Oe と数 10 Oe の磁場では超伝導転移温度はほとんど変わらない。実は地球磁場中 (およそ 0.5 Oe) でも測定が問題なくできおり、正直、今の Pb の測定には外部磁場を必要ない。そこでのマイスナー信号の大きさの磁場依存性をプロットしたものが図76(c)である。マイスナー信号が磁場に比例して大きくなっていることが分かる。観測に成功した最小磁場 0.1 Oe での測定結果を拡大したものが図76 (d) である。ノイズ 0.1 mV に対してマイスナー信号 0.3 mV が観測され、S/N比は 3 と見積もられた。

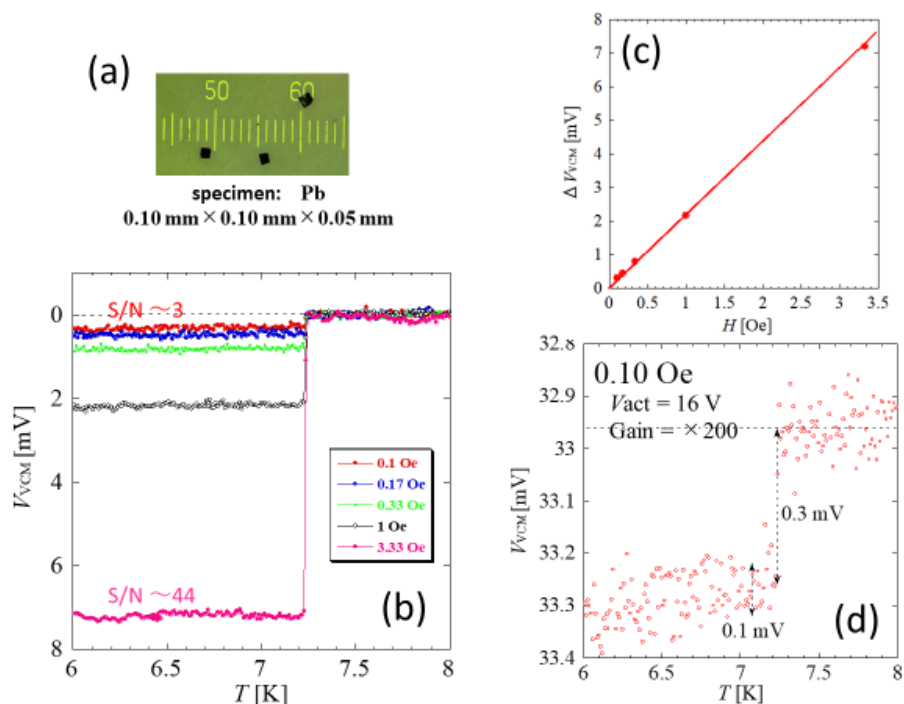


図76. Lead (Pb) のマイスナー信号測定

(a) :測定試料の写真, (b): 直流磁場下でのマイスナー信号測定, (c):マイスナー信号の磁場 依存性, (d): 微弱磁場 (0.1 Oe) 中でのマイスナー信号測定

図76(d)と同様の磁場値での測定を市販のSQUID磁束計の試料引き上げ法で試みたが、図76(d)のような磁気信号を検出することが出来ず不首尾に終わった。直流磁場を 30 Oeにすると問題なく測定することが出来た。その結果を図77(b)に示すが、S/N比 90の良好な磁化測定が実施出来た。同じ直流磁場を用いてSQUID-VCM測定したものが図77(a)である。前者のS/Nを大きく上回る 250のS/N比の結果を得ることが出来、SQUID-VCM測定がいかに優れているかが証明された。市販のSQUID磁束計は磁化をemuの単位をつけて評価できるため、両者の結果を比較することで、SQUID-VCMが磁化率レベル(つまり M/H)で 10^{-9} emuの精度を有していることが分かった。

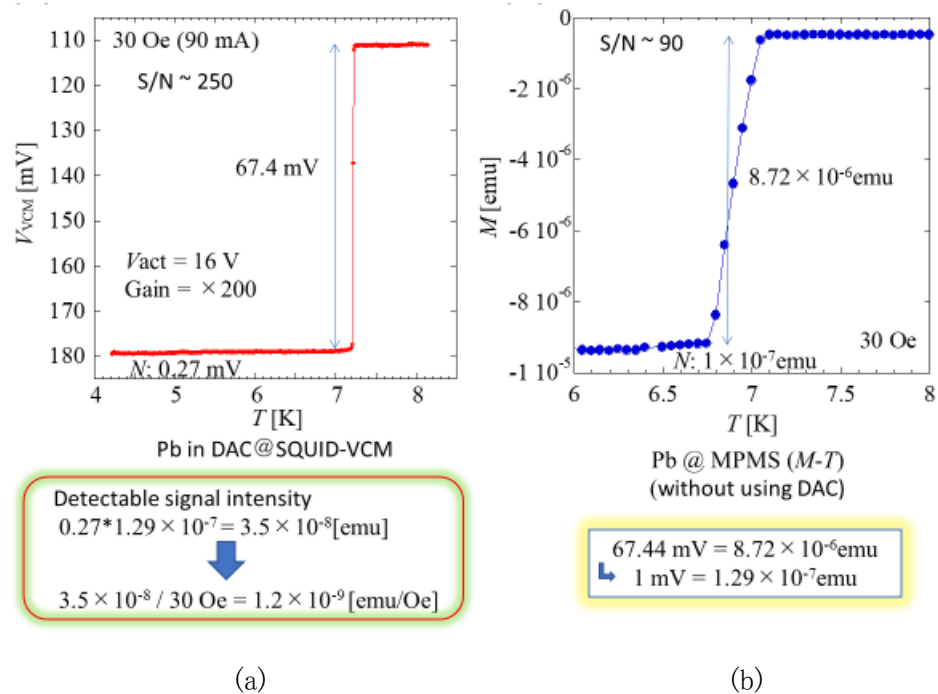


図77. SQUID-VCM方式(a: 図15(d))とMPMS-mDAC (b: 図15(c))方式で測定したPbのマイスナー信号測定
測定(a)と(b)ともに図76(a)の試料を使用した。

6-2 単一元素超伝導体 Vanadium (V)

図3によると, Vanadium (V)は常圧で5.38 Kに超伝導転移温度を有する3d遷移金属超伝導体である。同じ第5族の4d, 5d系のNb, Taも超伝導体である。常圧で超伝導体になるものの多くは高圧力下でその超伝導転移温度は降下する。このような状況の中, Vは 100 GPaを超えても超伝導転移温度が上昇し続ける希少な超伝導体である。石塚氏らによって最大 120 GPaで 16.5 Kまで上昇することが確かめられている[63]。

最近, 図78のように, 超伝導金属材料に巨大せん断ひずみを加えることで, 組織の微細化と単位胞レベルのひずみを誘発し, そこを出発点にさらに静水圧縮を施し, 超伝導転移温度を上昇させる研究が行われている [56, 57]。そこでは, 図3のように純良試料による結果とは違った, 強ひずみ材での新物性開拓の戦略がある。その研究の一環と, NiCrAl+CuBe複合ガスケットを用いて 30 GPa超の高圧力を発生させることが出来るかを確かめるために, Vの高圧ねじり加工材(High Pressure Torsion: HPT)のマイスナー信号を観測した。

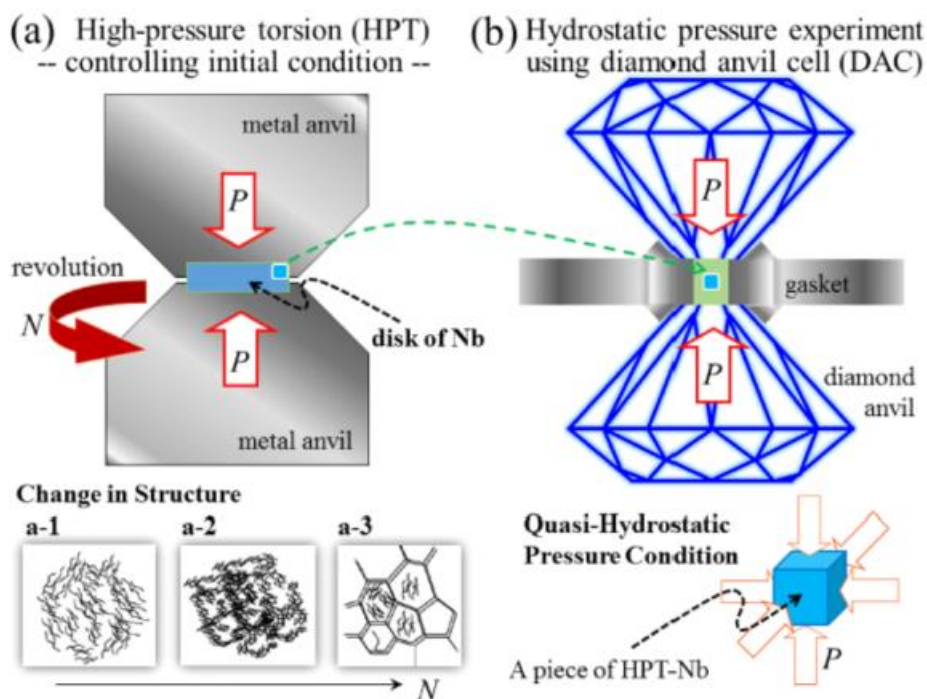


図78. 巨大ひずみ注入材の静水圧縮実験の概念図 [57]

図79に印加圧力 6 GPa-回転数10回転のHPT材のマイスナー信号の圧力変化を示す。常圧で5.4 Kに観測できた超伝導転移が加圧とともに高温側にシフトし, 32.0 GPaでは 10 Kを超える温度域まで上昇した。25.7 GPa と 32.0 GPaではマイスナー信号のブロードニングが起こっている。

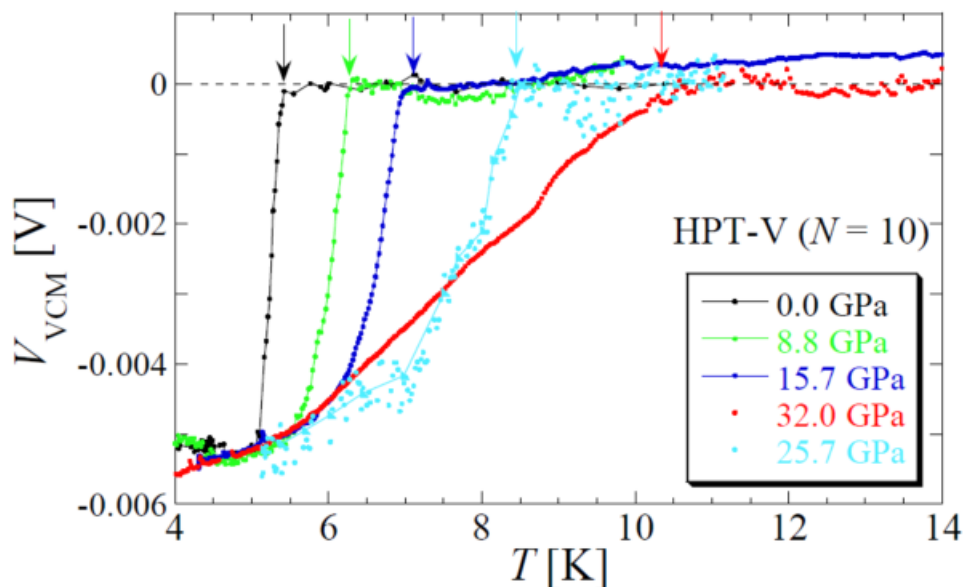


図79. 静水圧縮場におけるVの強ひずみ材のマイスナー信号測定 [57]

図80に、SQUID-VCM法で測定した、回転数10回転のHPT材の超伝導転移温度の圧力依存性を示す。上記の同一試料と印加圧力6 GPa-回転数0の試料のマイスナー信号を図15(c)の方法で測定したときの実験結果も同時に示す。さらに純良試料に対する石塚氏らの結果も参考までに記した [63]。Vの場合、静水圧縮実験の出発点で、組織の微細化や単位胞レベルの異方的変化が存在したとしても、静水圧縮中では大きな変化がないことが分かった。図81に示すように、同じ第5族でも、3*d*, 4*d*, 5*d*電子系では超伝導転移温度の変化に大きな違いがあることが明らかになった。すでに、Nbについては電子状態計算による実験結果の解釈は成功しているが[56]、第5族全般に渡った統一的解釈は今後の課題である。

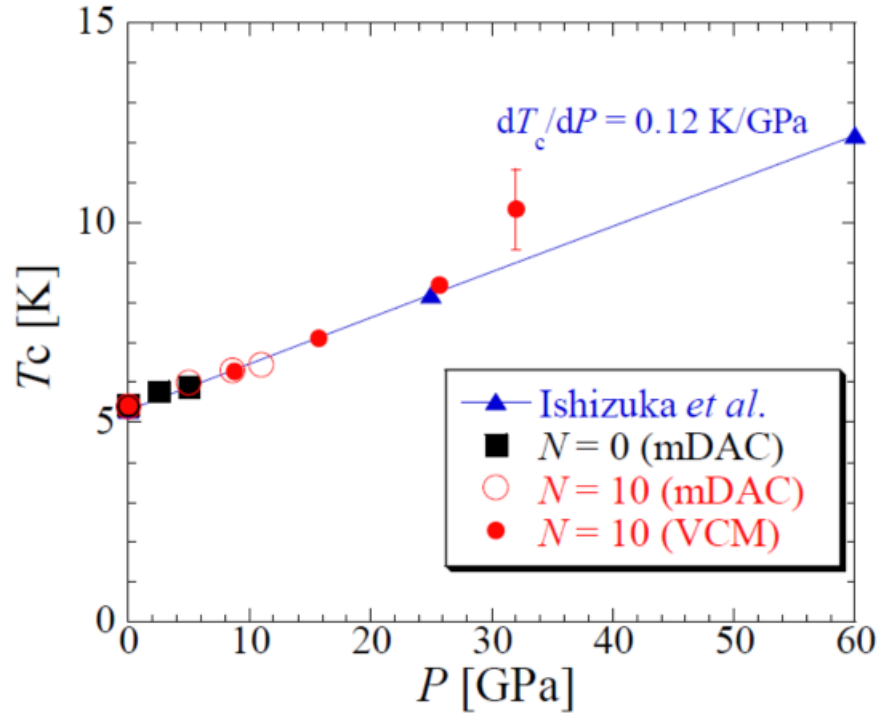


図80. Vの超伝導転移温度の圧力依存性 [57]

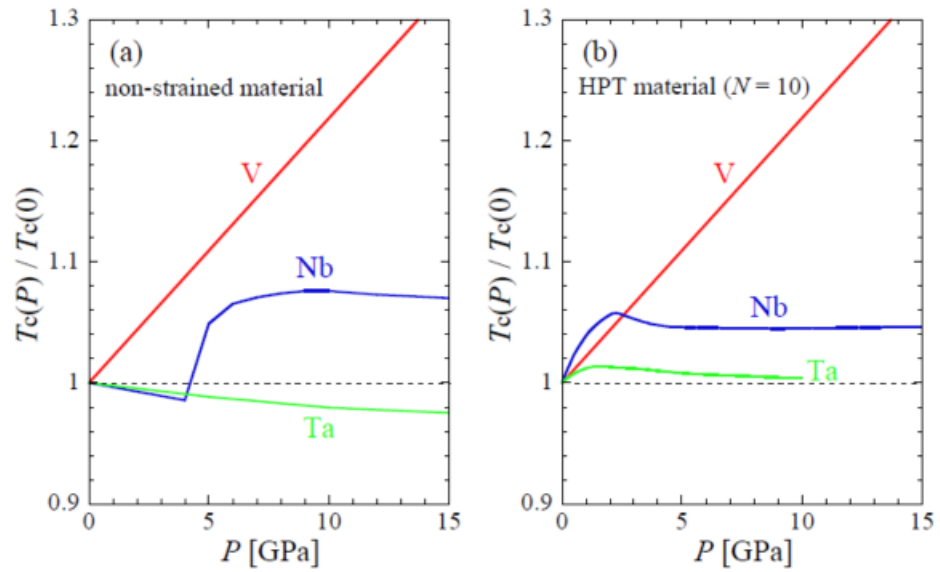


図81. 第5族超伝導体V, Nb, Taにおける無ひずみ材(a)と強ひずみ材(b)の超伝導転移温度の圧力依存性 [57]

6-3 Se含有系有機強磁性体 IBPSSEt

金属元素の磁気イオンに起因せず, C, H, N, Oなどの軽元素による分子骨格に強磁性の舞台になる研究の発展については, ノーベル物理学賞受賞者のP.W. Andersonは予想していたようであり, 1963年執筆したある本の“the potential of “crystals of organic free radicals” as a new category of magnetic material”[91]という記述が印象的である。この分野は, “純有機”を謳い文句にする有機ラジカル磁性体の研究と, 金属を用いた分子骨格制御が特徴的な分子性錯体化合物の研究としてその後発展する[92, 93]。前者においては, 1967年の向井らによる強磁性相互作用の発見[94, 95]が強烈なインパクトを与え, 1991年に木下らが極低温下ではあるがついに純有機強磁性体の合成に成功した[96]。その後, 化学者と物理学者を巻き込んだ大きな研究領域として発展する。1996年頃から高圧力を用いた強磁性転移温度の操作に関する研究が始まった [97, 98]。その後の20年間の有機ラジカル強磁性体の圧力効果をまとめたものが表16と図82である。

表16. 代表的有機ラジカル強磁性体の圧力効果 [69]

No.	Radical ferromagnet	Category	Initial $T_C(P_0)$ (K)	Initial dT_C/dP (K/GPa)	$d\{T_C/T_C(P_0)\}/dP$ (/GPa)	Maximum T_C (K)	P_c (GPa)	Year
1	β - <i>p</i> -NPNN	Nitroxyl	0.61	-2.9×10^{-1}	-4.8×10^{-1}	0.61	0.7	1996
2	<i>p</i> -Cl-TEMPO	Nitroxyl	0.28	-2.7×10^{-1}	-9.9×10^{-1}	0.28	0.6	2001
3	2,5-DFPNN	Nitroxyl	0.45	$+3.6 \times 10^{-1}$	$+7.9 \times 10^{-1}$	>0.57		2003
4	Du Peyredioxyl	Nitroxyl	1.48	-5.0×10^{-1}	-3.4×10^{-1}	1.48		2003
5	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ F ₄ CN ₂ SSN	Thiazyl	1.30	$+5.9 \times 10^{-1}$	$+4.5 \times 10^{-1}$	1.8		2005
6	γ -BBDTA · GaCl ₄	Thiazyl	7.0	+5.1	$+7.3 \times 10^{-1}$	14.5		2008
7	ClBPSSEt	Selenazyl	17	+6.7	$+4.1 \times 10^{-1}$	22		2009
8	BrBPSSEt	Selenazyl	17	+1.1	$+6.2 \times 10^{-2}$	25		2011
9	IBPSSEt	Selenazyl	11	+8.7	$+7.9 \times 10^{-1}$	27.5		2016

- 1: β -*p*-NPNN: β -phase *para*-nitrophenyl nitronyl nitroxide (C₁₃H₁₆N₃O₄),
2: *p*-Cl-TEMPO: 4-(*p*-chlorobenzylideneamino)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy (C₁₆H₂₂ClN₂O)
3: 2,5-DFPNN: 2,5-difluorophenyl- α -nitronyl nitroxide (C₁₃H₁₅N₂O₂F₂),
4: Duperyredioxyl: *N, N*-dioxyl-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diazaadamantane,
6: γ -BBDTA · GaCl₄: benzo[1,2-*d*:4,5-*d'*]bis[1,3,2]dithiazole) · GaCl₄, (C₆H₂N₂S₄ · GaCl₄)
7: ClBPSSEt: 8-Chloro-4-ethyl-4H-bis[1,2,3]diselenazolo[4,5-*b*:5',4'-*e*]pyridin-3-yl (C₇H₅ClN₃Se₄),
8: BrBPSSEt: C₇H₅BrN₃Se₄,
9: IBPSSEt: C₇H₅IN₃Se₄.

図82に示されている様に, 10 Kを超える物質はSやSeを含む誘導体であり, 今回SQUID-VCMの実験対象とするのは, 常圧下では強磁性転移温度が 11 Kと最高ではないが, 高圧力下で 27 Kを超える温度にまで上昇することが知られているSe含有系有機ラジカルである [54]。表16および図82ではNo.9, 図83では1cとラベリングされているIBPSSEtである。

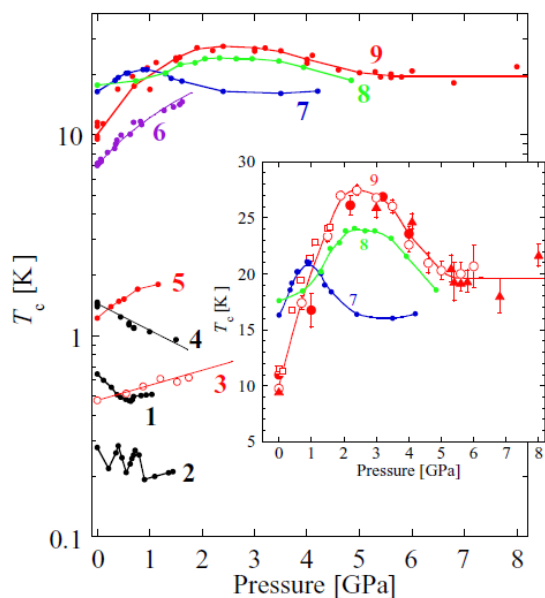


図82. 代表的有機ラジカル強磁性体の強磁性転移温度の圧力依存性 [69]

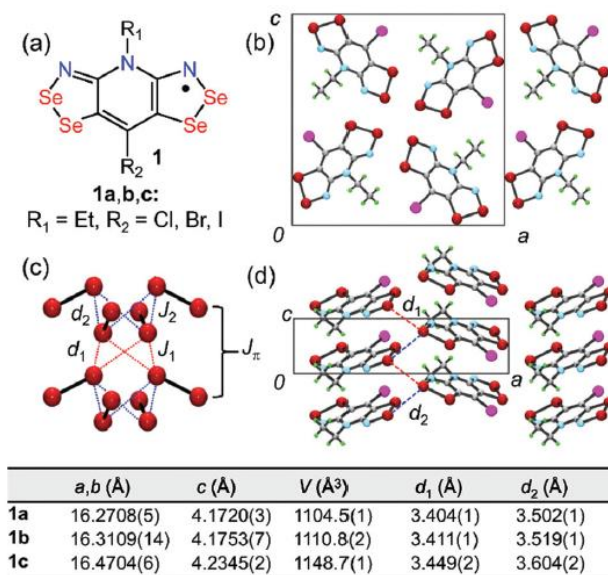


図83. Se含有有機ラジカル強磁性体 [54]

図84に示すように、このIBPSSEtは、既に市販のSQUID磁束計にPCCと小型DACを挿入し、高圧実験がなされており、強磁性転移温度は図84(c)のような圧力変化を示すことが知られていた。2 GPa付近で 27 Kを超えるところまで強磁性転移温度が上昇し、その後下降し、5 GPa以上では変化しなくなる、ことを示唆するものであった [54]。実際、図85に示すように図15(c)の方法

では、6 GPaより高圧力側での交流磁化はブロードな異常であり、強磁性転移温度の決定が難しい。

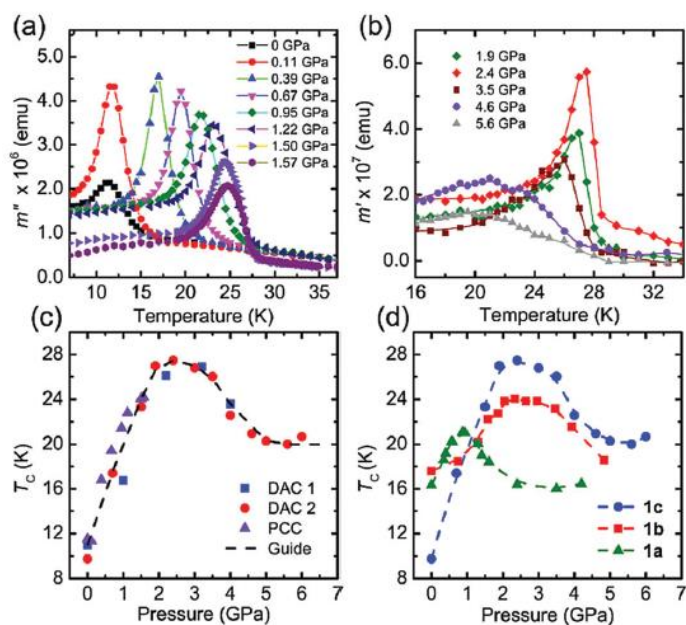


図84. Se含有有機ラジカル強磁性体の静水圧力効果 [54]

(a): 1cのPCCを用いた圧力実験, (b): 1cのDACを用いた圧力実験(図15(c)), (c): 1cの強磁性転移温度の圧力依存性, (d): 1a, 1b, 1cの誘導体の強磁性転移温度の圧力依存性

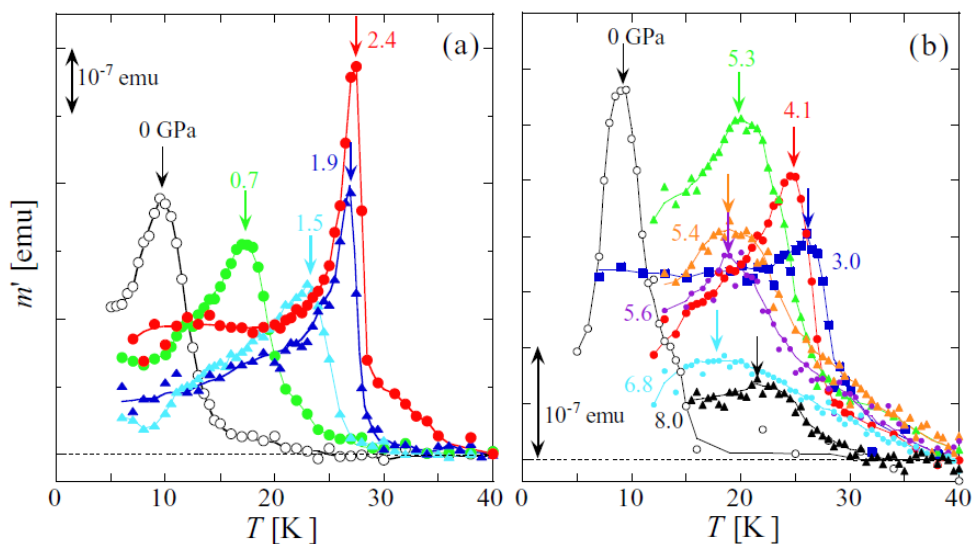


図85. Se含有有機ラジカル強磁性体IBPSSEtの高圧力下交流磁化測定の結果 [69]

測定方法は図15(c)と同じである。(a) the first run, (b) the second run

図86にSQUID-VCM法を用いて、磁化を測定した結果である。1st runでは 4.1 GPaまでの測定を行い、0 – 2.1 GPaまでの過程では、強磁性的な信号をそのままに、高温側にシフトしていることが観測された。その後、4.1 GPaまで加圧したとき、強磁性信号は強度も熱安定性も低下した。2nd runでは10 GPa近くまで昇圧され、6.3 GPa と 9.7 GPaでは2段階の磁気異常が観測された。それらの結果を図87にまとめた。交流磁化測定では分離できなかった6 GPa以上での磁気異常が分離できたことが判明した。

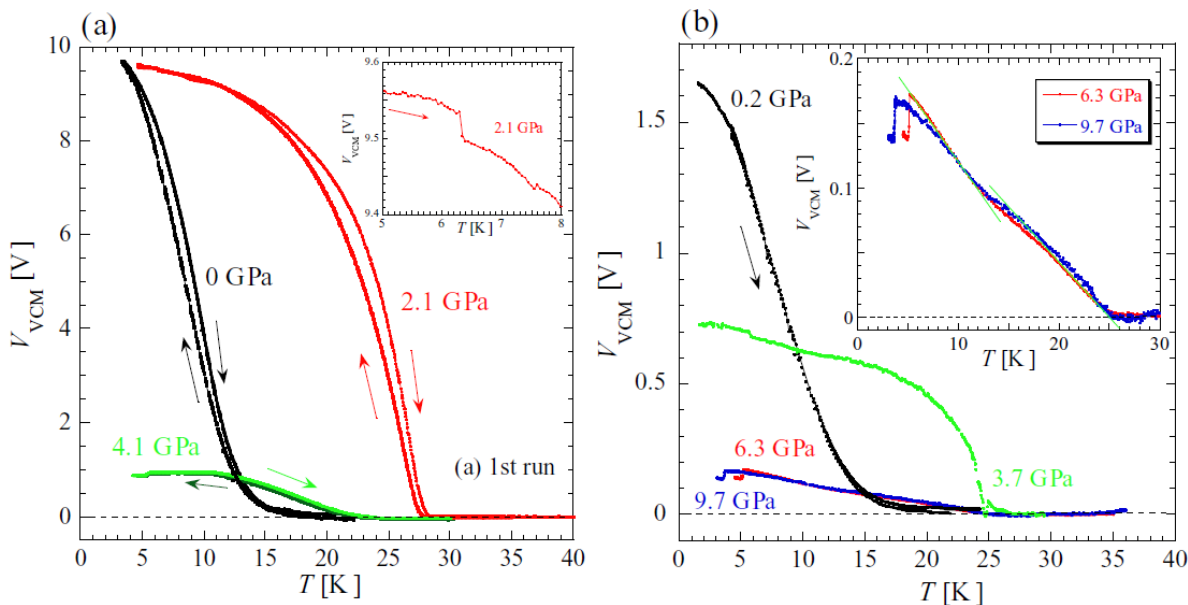


図86. Se含有有機ラジカル強磁性体IBPSSEtのSQUID-VCM測定 [69]
(a) the first run, (b) the second run

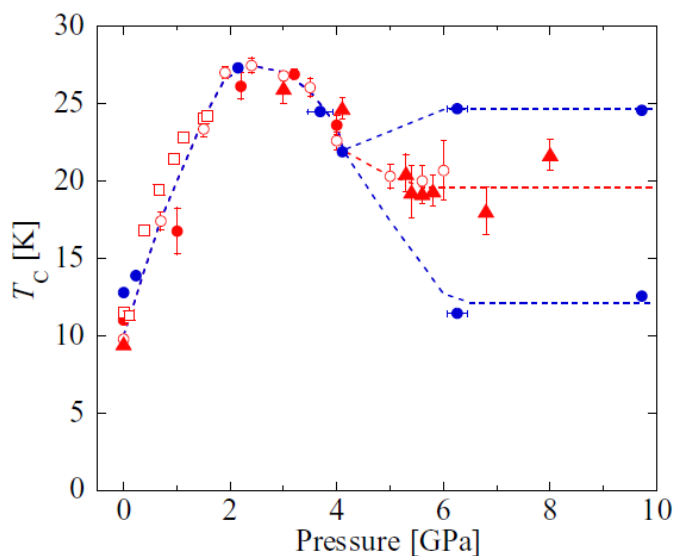


図 87. Se 含有有機ラジカル強磁性体 IBPSSEt の強磁性転移温度の圧力依存性 [69]
赤色が図 15(c)の測定方法による結果で、青色が SQUID-VCM による結果

また、今回、有限磁場中での磁化を磁場中冷却過程で測定できたことによって、強磁性転移温度が最大になる 2 GPa 付近での磁気挙動が明らかになった。図 88 に 2.1 GPa での磁場中冷却時の磁化の温度依存性を示す。3 次元 Heisenberg 系の臨界指数 [99]を有するスピン量子数 1/2 の Brillouin 関数でかなり良く再現されることがわかり、三次元的に等方的な(ある方向の強磁性相互作用だけが顕著というものではなく、強磁性相関の大きさが等方的な)強磁性スピン配列が実現していることが明らかになった。同じ有機系でフラーレン系強磁性体 TDAE・C₆₀ [100]が有名であるが、その強磁性転移温度 16 K を優に超え、文字通り有機強磁性体の分野で最高の強磁性転移温度を有するだけでなく、強磁性相互作用が等方的な理想的強磁性状態を実現できていることが明らかになった。

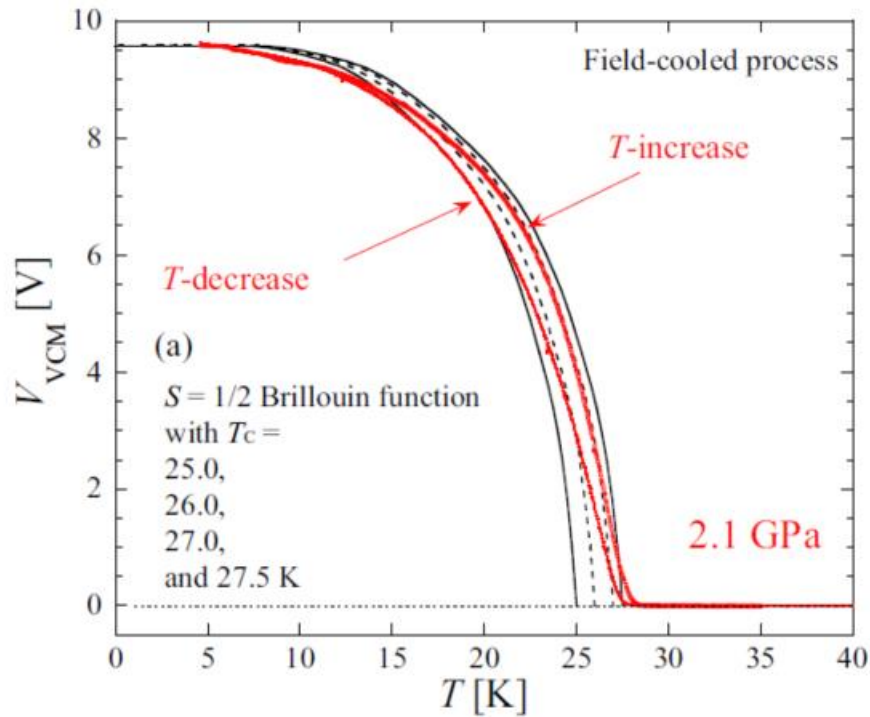


図88. Se含有有機ラジカル強磁性体IBPSSeTの2.1 GPaにおけるSQUID-VCM測定 [69]

スピン量子数1/2のBrillouin関数は $(T_c - T)^\beta$ で表され、 $\beta = 0.369$ は3次元Heisenberg系における臨界指数である。

第7章 結言

■ コイル振動型SQUID磁束計(SQUID-VCM)独自開発

独自開発を目指し、システム設計からシステム構築、そして実証実験まで実施することが出来た。しかし、SQUIDのノイズ除去(ハード面)の問題に直面した。これについては、配電盤からの電源供給時のフィルター設置や、SQUID本体の接地、ロックインアンプへの信号入力時のフィルター設置などのハード面での措置が不十分であったことが原因と考えられる。今となっては、このことは、本システムの構築やオリジナルの複製が、いかに難しいことであるかを実感させる。

結果的には、SQUIDのノイズやシステムノイズと戦いながら、市販のSQUID磁束計の測定感度を上回ることができた。しかし目標値の2桁落ちの性能に留まってしまい、ハード面でのノイズ除去に関する知見が乏しかったことが原因で、その後、開発が停滞してしまった。

■ 独自技術と石塚製SQUID-VCMとの融合

石塚製SQUID-VCMの導入は上記のハード面の問題を一度に解決してくれた。実際、ハード面の多くの部分を完成度の高い石塚製に頼ることとなったが、我々独自の技術要素(NbTi-Cu製検出コイル、アクチュエータ振動制御系、LabVIEWを用いたプログラム開発など)を融合し、独自のスタイルに仕立て上げることができた。

特に、検出コイル振動のフィードバック制御領域の拡大は大きな成果である。過去、測定セッティングの良し悪しや加圧による状態変化により、検出コイルを大きく振動できない場合が発生している。従来のフィードバック制御回路は、一定振幅量以上の検出コイル振動がなければフィードバック制御が出来ない課題を持っていた。そのため、検出コイルが小振幅状態でもフィードバック制御が出来るようにする回路のアップデートが必要であった。今回、この問題を解決し、現在のシステムを活かしたまま、安定した高感度測定を可能にする技術導入が実現できた。

また、有機結晶の分野で、世界最高の強磁性転移温度を有する状態を高精度に検出し得たことで、その完成度の高さをアピールできると考える。まさに、世界に1つしかない高圧実験仕様の精密磁気測定装置であり、高圧力下における新奇物性開拓を可能にする基盤技術を構築できたと考える。

しかしながら、まだ開発すべき技術要素は残されており、以下に示したい。

◆ 振幅量フィードバック制御

広い温度域を測定する場合、センサ電圧を一定になるようにフィードバックする制御方法では、アクチュエータ駆動部の温度を一定に保ち、同一電圧で制御していても、DAC 周辺の温度変化によって、検出コイルの振幅量が温度で微妙に変化する可能性がある。実際の VCM 測定中には、振幅量を直接観測しておらず、アクチュエータの物理特性の温度変化を補正するために印加電圧を一定に保っているに過ぎない。このことは、現在のフィードバック制御ではコイルの振動振幅の温度特性を完全に補償することが出来ないことを示唆する。

この課題を解決するためには、石塚式ではアクチュエータの電圧を、独自開発仕様ではインピーダンスの変化を、モニタしていたフィードバック方式を採用するのではなく、振幅量そのものをモニタし、フィードバック制御する方策が必要である。

具体案としては、今回の要素技術開発の一つであった、電磁誘導を用いたコイル振幅評価測定を実際の測定時に VCM 測定と並行して実施し、その情報をアクチュエータ駆動系にフィードバックすることが考えられる。

第1章の参考文献

- [1] 近角 聡信, “強磁性体の物理” (上) 物質の磁性 (物理学選書 4) 裳華房 (1977).
- 近角 聡信, “強磁性体の物理” (下) 物質の磁性 (物理学選書 4) 裳華房 (1984).
- [2] Kamerlingh Onnes, H., "Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures, etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures." *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*; No. 120b, 1911.
- Kamerlingh Onnes, H., "Further experiments with liquid helium. D. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures, etc. V. The disappearance of the resistance of mercury." *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*; No. 122b, 1911.
- Kamerlingh Onnes, H., "Further experiments with liquid helium. G. On the electrical resistance of pure metals, etc. VI. On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears." *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*; No. 124c, 1911.
- [3] シリコン単結晶及びシリコンウェーハの 4 探針法による抵抗率測定方法 JIS H0602:1995
- [4] 井戸敏之 寺田弘 武藤三郎 “Y-Ba-Cu-O 系超伝導体の電気抵抗による臨界温度の測定 “ 中央大学工学部紀要 (1988).
- [5] J. J. Hamlin, “Superconductivity in the metallic elements at high pressures” *Physica C*, **514**, 61 (2015).
- [6] ベースになっているものは, 福山秀敏先生 “物質科学への招待”(2003)の講演会資料の中から
- [7] N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo, and H. Eisaki, “Zero Resistivity above 150 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ at High Pressure” *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 023711 (2013).
- [8] A. Yamamoto, N. Takeshita, C. Terakura, and Y. Tokura, “High pressure effects revisited for the cuprate superconductor family with highest critical temperature” *Nat. Commun.* **6**, 8990 (2015).
- [9] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao, “Superconductivity up to 164 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m=1, 2$, and 3) under quasi-hydrostatic pressures” *Phys. Rev. B* **50**, 4260 (1994).
- [10] M. Monteverde, C. Acha, M. N´unez-Regueiro, D. A. Pavlov, K. A. Lokshin, S. N. Putilin, and E. V. Antipov, “High-pressure effects in fluorinated $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ” *Europhys. Lett.* **72**, 458 (2005).
- [11] M. Mito, T. Imakyurei, H. Deguchi, K. Matsumoto, T. Tajiri, H. Hara, T. Ozaki, H. Takeya, and Y. Takano, “Uniaxial Strain Effects on Cuprate Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ” *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 113709 (2012).
- [12] M. Mito, T. Imakyurei, H. Deguchi, K. Matsumoto, H. Hara, T. Ozaki, H. Takeya, and Y.

Takano, “Effective Disappearance of the Meissner Signal in the Cuprate Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ under Uniaxial Strain” *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 023705 (2014).

- [13] M. Mito, H. Matsui, H. Goto, H. Deguchi, K. Matsumoto, H. Hara, T. Ozaki, H. Takeya, and Y. Takano, “Uniaxial Strain Effects on Superconducting Transition in $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ” *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 024711 (2016).
 - [14] M. Mito, K. Ogata, H. Goto, K. Tsuruta, K. Nakamura, H. Deguchi, T. Horide, K. Matsumoto, T. Tajiri, H. Hara, T. Ozaki, H. Takeya, and Y. Takano “Uniaxial strain effects on the superconducting transition in Re-doped Hg-1223 cuprate superconductors” *Phys. Rev. B* **95**, 64503 (2017).
 - [15] J. S. Schilling, in *Handbook of High-Temperature Superconductivity*, edited by J. R. Schrieffer (Springer, New York, 2007), pp. 427–462.
 - [16] 美藤正樹, 中村和磨, 松本要, 高野義彦 “銅酸化物超伝導体の一軸圧縮効果” 高圧力の科学と技術 **29**, 262-271 (2019).
 - [17] W. A. Little, “Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor” *Phys. Rev.* **134**, A1416 (1964).
 - [18] See for example, 石黒武彦責任編集“有機超伝導体の物性” 物理学論文選集, 日本物理学会, 1992.3
 - [19] See for example, H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono “Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ” *Nature* **453**, 376–378 (2008).
 - [20] A.P. Drozdov, M. I. Eremets, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, S. I. Shylin. “Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system” *Nature* **525**, 7567 (2015).
 - [21] M. Somayazulu, M. Ahart, A.K. Mishra, Z.M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, R. J. Hemley “Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures” *Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019).
 - [22] A.P. Drozdov, V.S. Minkov, S.P. Besedin, P.P. Kong, M.A. Kuzovnikov, D.A. Knyazev, and M.I. Eremets, “Superconductivity at 215 K in lanthanum hydride at high pressures”, arXiv:1808.07039.
- A.P. Drozdov, P.P. Kong, V.S. Minkov, S.P. Besedin, M.A.Kuzovnikov, S.Mozaffari, L.Balicas,F.Balakirev, D. Graf, V.B. Prakapenka, E. Greenberg, D.A. Knyazev, M. Tkacz, and M.I. Eremets, “Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures”,arXiv:1812.01561.

第2章の参考文献

- [23] M. Mito, “Magnetic measurements on molecule-based magnets under high pressure” *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, Suppl. A, 192 (2007).
- [24] 毛利信男, 村田恵三, 上床美也, 高橋博樹編: 高圧技術ハンドブック(丸善, 東京, 2007),
- [25] 松林 和幸, 松本 武彦, 上床 美也, 辺土 正人“静水圧下の低温物性測定技術(実験技術)”
日本物理学会誌 **66**, 423 (2011).
- [26] 九州工業大学大学院工学研究院 美藤研究室より.
- [27] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman, “Calibration of the pressure dependence of the R_1 ruby fluorescence line to 195 kbar” *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).
- [28] Ryo Matsumoto, Tetsuo Irifune, Masashi Tanaka, Hiroyuki Takeya, and Yoshihiko Takano
“Diamond anvil cell using metallic diamond electrodes” *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 05FC01 (2017).
- [29] See for example, Yu.A. Freiman and H.J. Jodl, “Solid oxygen” *Physics Reports* **401**, 1–228 (2004).
- [30] 美藤正樹著, 金属錯体の機器分析(下) (大塩 寛紀編著, 錯体化学会選書(2012)).
- [31] 東陽テクニカホームページ <https://www.toyo.co.jp/material/casestudy/detail/id=7003>
- [32] 近藤広隆, 令和元年度 九州工業大学 工学府先端機能システム工学専攻修士論文ほか
- [33] 日本カンタムデザイン株式会社HPより (<https://www.qd-japan.com/products/磁気特性測定装置-mpms3/>)
- [34] P. L. Alireza and S. R. J. “Susceptibility measurements at high pressures using a microcoil system in an anvil cell” *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 4728 (2003).
- [35] S. Deemyad and J. S. Schilling “Superconducting Phase Diagram of Li Metal in Nearly Hydrostatic Pressures up to 67 GPa” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167001 (2003)
- [36] D. D. Jackson, V. Malba, S. T. Weir, P. A. Baker, and Y. K. Vohra, “High-pressure magnetic susceptibility experiments on the heavy lanthanides Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm” *Phys. Rev. B* **71**, 184416 (2005).
- [37] M.Mito, H. Deguchi, T. Tanimoto, T. Kawae, S. Nakatsuji, H. Morimoto, H. Anzai, H. Nakao, Y. Murakami and K. Takeda “Pressure Effects on an organic radical ferromagnet: 2,5-difluorophenyl- α -nitronyl nitroxide” *Phys. Rev. B* **67**, 024427 (2003).

- [38] K. Amaya, K. Shimizu, M. I. Eremets, T. C. Kobayashi and S. Endo, “Observation of pressure-induced superconductivity in the megabar region” *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 11179 (1998).
- [39] K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M. I. Eremets, and K. Amaya, “Superconductivity in oxygen” *Nature* **393** (1998) 767.
- [40] M. Mito, M. Hitaka, T. Kawae, K. Takeda, T. Kitai, and N. Toyoshima, “Development of Miniature Diamond Anvil Cell for the SQUID Magnetometer” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 6641 (2001).
- [41] K. Takeda and M. Mito, “Disappearance of Bulk-Ferromagnetism of Iron at High Pressures above 9 GPa” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 729 (2002).
- [42] T. Iwamoto, M. Mito, M. Hitaka, T. Kawae, and K. Takeda, “Magnetic Measurement of Rare Earth Ferromagnet Gadolinium Under High Pressure” *Physica B (Amsterdam, Neth.)* **329-333**, 667 (2003).
- [43] M. Ohba, W. Kaneko, S. Kitagawa, T. Maeda and M. Mito “Pressure Response of Three-dimensional Cyanide-bridged Bimetallic Magnets” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 4475 (2008).
- [44] M. Mito, K. Matsumoto, Y. Komorida, H. Deguchi, S. Takagi, T. Tajiri, T. Iwamoto, T. Kawae, M. Tokita, and K. Takeda, “Volume Shrinkage Dependence of Ferromagnetic Moment in the Lanthanide Ferromagnets Gadolinium, Terbium, Dysprosium, and Holmium” *J. Phys. Chem. Solid* **70**, 1290 (2009).
- [45] M. Mito, Y. Komorida, H. Tsuruda, J. Tse, S. Desgreniers, Y. Ohishi, A. Leitch, K. Cvrkalj, C. Robertson, and R. Oakley, “Heavy Atom Ferromagnets under Pressure: Structural Changes and the Magnetic Response” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16012 (2009).
- [46] M. Mito, S. Tominaga, Y. Komorida, H. Deguchi, S. Takagi, Y. Nakao, Y. Kousaka and J. Akimitsu “Nonlinear Magnetic Susceptibility Measurements at GPa-Level Pressures” *Journal of Physics: Conference Series* **215**, 012182 (2010)
- [47] H. Tsuruda, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, A. A. Leitch, K. Lekin, S. M. Winter and R. T. Oakley “Pressure dependence of Curie temperature in a selenazyl radical ferromagnet” *Polyhedron* **30**, 2997-3000 (2011).
- [48] A. Leitch, K. Lekin, S. Winter, L. Downie, H. Tsuruda, J. Tse, M. Mito, S. Desgreniers, P. Dube, S. Zhang, Q. Liu, C. Jin, Y. Ohishi and R.T. Oakley, “From Magnets to Metals: The Response of Tetragonal Bisdiselenazoyl Radicals to Pressure” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6051 (2011).
- [49] G. Subías, V. Cuartero, J. Garcíia, J. Blasco, S. Lafuerza, S. Pascarelli, O. Mathon, C. Strohm, K. Nagai, M. Mito, and G. Garbarino “Investigation of pressure-induced magnetic transitions in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ spinels” *Phys. Rev. B* **87**, 094408/1-9 (2013).

- [50] S. Yamaguchi, N. Yamaguchi, M. Mito, H. Deguchi, P. J. Baker, S. J. Blundell, M. J. Pitcher, D. R. Parker, and S. J. Clarke, *J. Korean Phys. Soc.* **63**, 445 (2013).
- [51] M. Mito, S. Yamaguchi, H. Tsuruda, H. Deguchi, and M. Ishizuka, “Magnetic susceptibility measurement of solid oxygen at pressures up to 3.3 GPa” *J. Appl. Phys.* **115**, 13903 (2014).
- [52] M. Mito, T. Tajiri, K. Tsuruta, H. Deguchi, J. Kishine, K. Inoue, Y. Kousaka, Y. Nakao, and J. Akimitsu “Investigation of structural changes in chiral magnet Cr_{1/3}NbS₂ under application of pressure” *J. Appl. Phys.* **117**, 183904 (2015).
- [53] M. Mito, H. Goto, K. Nagai, K. Tsuruta, H. Deguchi, T. Tajiri, and K. Konishi “High pressure effects on isotropic Nd₂Fe₁₄B magnet accompanying change in coercive field” *J. Appl. Phys.* **118**, 145901 (2015).
- [54] Kristina Legin, Kazuma Ogata, Adrian Maclean, Aaron Mailman, Stephen M. Winter, Abdeljalil Assoud, Masaki Mito, John S. Tse, Serge Desgreniers, Naohisa Hirao, Paul A. Dube and Richard T. Oakley” Pushing T_C to 27.5 K in a heavy atom radical ferromagnet” *Chem. Commun.*, **52**, 13877 (2016).
- [55] M. Abdel-Hafiez, Y. Zhao, Z. Huang, C. -w. Cho, C. H. Wong, A. Hassen, M. Ohkuma, Y. -W. Fang, B. -J. Pan, Z. -A. Ren, A. Sadakov, A. Usoltsev, V. Pudalov, M. Mito, R. Lortz, C. Krellner, and W. Yang “High-pressure effects on isotropic superconductivity in the iron-free layered pnictide superconductor BaPd₂As₂” *Phys. Rev. B* **97**, 134508/1-9 (2018).
- [56] M. Mito, Y. Kitamura, T. Tajiri, K. Nakamura, R. Shiraishi, K. Ogata, H. Deguchi, T. Yamaguchi, N. Takeshita, T. Nishizaki, Kaveh Edalati, Zenji Horita, “Hydrostatic pressure effects on superconducting transition of nanostructured niobium highly strained by high-pressure torsion” *J. Appl. Phys.* **125**, 125901 (2019).
- [57] M. Mito, S. Shigeoka, H. Kondo, N. Noumi, Y. Kitamura, K. Irie, K. Nakamura, S. Takagi, H. Deguchi, T. Tajiri, M. Ishizuka, T. Nishizaki, K. Edalati, and Z. Horita, “Hydrostatic Compression Effects on Fifth-Group Element Superconductors V, Nb, and Ta Subjected to High-Pressure Torsion” *Mater. Trans.* **60**, 1472 (2019).
- [58] M. Ishizuka, K. Amaya, and S. Endo, “Precise magnetization measurements under high pressures in the diamond-anvil cell” *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 3307 (1995).
- [59] M. Ishizuka and S. Endo “Measurements of superconducting transitions at pressures up to 83 GPa” *Physica B* **265**, 254 (1999).
- [60] Mamoru Ishizuka, Shoichi Endo, Tetsuya Takeuchi, Rikio Settai and Yoshichika, Onuki “Pressure Dependence of the Neel Temperature for a Dense Kondo Compound PrSn₃ up to about 10GPa” *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1855 (2001).
- [61] M. Karuzawa, M. Ishizuka and S. Endo “The pressure effect on the superconducting transition temperature of black phosphorus” *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 10759 (2002).

- [62] M. Ishizuka and S. Endo “Detection of antiferromagnetic signals in a diamond-anvil cell using a SQUID vibrating coil magnetometer” *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 10719 (2002).
- [63] M. Ishizuka, M. Iketani, S. Endo “Pressure effect on superconductivity of vanadium at megabar pressures” *Phys. Rev. B* **61**, R3823 (2003).
- [64] J. Yamada, K. Irie, M. Mito, H. Deguchi, and S. Takagi, “Development of SQUID-VCM magnetic measurement system for pressure experiment” *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2734 (2007).
- [65] M. Ishizuka, H. Manaka, and I. Yamada “Magnetic behaviour of the two-dimensional Heisenberg ferromagnet Cs_2CuF_4 under high pressure: a sensitive magnetic measurement in a diamond-anvil cell to 26 GPa” *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 2935 (2006).
- [66] N. Manivannan, S. Arumugam, S. Kasthuriengan and N. B. Anand “A high-resolution, SQUID-based vibrating coil susceptometer” *Meas. Sci. Technol.* **19**, 125801 (2008).
- [67] 石塚守, “SQUID 振動コイル型磁束計の紹介—ダイヤモンドアンビルセル中の高圧下磁化測定—” 固体物理, Vol.**52**, No4, 209 (2017).
- [68] M. Abdel-Hafiez, M. Mito, K. Shibayama, S. Takagi, M. Ishizuka, A. N. Vasiliev, C. Krellner, and H. K. Mao “High-pressure phase diagram of $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$: Disappearance of superconductivity on the verge of ferromagnetism from Nd moments” *Phys. Rev. B* **98**, 094504 (2018).
- [69] K. Irie, K. Shibayama, M. Mito, S. Takagi, M. Ishizuka, K. Lakin, and R. T. Oakley, “High-pressure dc magnetic measurements on a bisdiselenazoly radical ferromagnet using a vibrating-coil SQUID magnetometer” *Phys. Rev. B* **99**, 014417 (2019).

第 3 章の参考文献

- [70] 未来を拓く高圧力科学技術セミナーシリーズ 19・20 「ダイヤモンドアンビルを用いた高圧実験技術」 日本高圧力学会主催/ 八木健彦 “ダイヤモンドアンビル基礎技術” pp.1-10 (1999 年 5 月 25 日東京大学) .
- [71] M. Eremets “High Pressure Experimental Methods” (Oxford Univ. Press. 1996).
- [72] W.B. Holzapfel and N.S. Isaacs “High-Pressure Techniques in Chemistry and Physics” (Oxford Univ. Press. 1997).
- [73] 小林俊一・大塚洋一 “低温技術[第 2 版]” 東京大学出版会 1999 年
- [74] J. K. Hulm and B. B. Goodman, “Superconducting Properties of Rhenium, Ruthenium, and Osmium”. *Phys. Rev.* **106**, 659 (1957).

- [75] M. Mito, H. Matsui, K. Tsuruta, T. Yamaguchi, K. Nakamura, H. Deguchi, N. Shirakawa, H. Adachi, T. Yamasaki, H. Iwaoka, Y. Ikoma, and Z. Horita ” Large enhancement of superconducting transition temperature in single-element superconducting rhenium by shear strain” *Sci, Rep.* **5**, 36337 (2016).
- [76] M. Ishizuka “Composite bimetallic gasket and compact mechanical anvil retainer for magnetic measurements in a diamond-anvil cell to 30GPa”, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 123902 (2005).
- [77] 株式会社富士セラミックス ホームページより <http://www.fujicera.co.jp/product/bimorph/>

第 5 章の参考文献

- [78] 松井邦彦著 “A-D コンバータ活用成功のかぎ” (CQ 出版社) (2010).
- [79] 産総研ホームページより <https://staff.aist.go.jp/h.yamawaki/tsukubaDAC/T34.html>
- [80] 松本武彦 “高圧力発生装置と材料” 高圧力の科学と技術 Vol.12. No4, 280 (2002).
- [81] 株式会社シンテック ホームページより https://www.syntek.co.jp/top/products_anvil/
- [82] 旭化成エレクトロニクス HP より抜粋 <https://www.akm.com/jp/ja/technology/technical-tutorial/basic-knowledge-magnetic-sensor/hall-elements/>
- [83] 東芝製 THS119 データシートより抜粋
- [84] 本原拓弥 “簡易型コイル振動型 SQUID 磁束計の開発” 令和元年度 九州工業大学工学部総合システム工学科卒業論文
- [85] 低温工学ハンドブック, 編集委員会編 (内田老鶴圃新社) (1982).
- [86] 2006 年度物質材料研究アウトルック 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
- [87] Y. Yamada, M. Kanazawa, T. Ohno, K. Tachikawa, K. Kajikawa, T. Inoue, I. Aoki, A. Matsumoto, and H. Kumakura “PIT Processed Thin Wires Sheathed With Stainless Steel” *IEEE Trans. Appl. Super Conductivity* **22**, 6200304 (2012).
- [88] 入江邦彦 “SQUID を用いた微小振動コイル型精密磁気測定システムの開発” 平成 16 年度 九州工業大学工学研究科電気工学専攻修士論文
- [89] アナログデバイセス社 AD4700-1 データシートより
- [90] アナログデバイセス社 EVALPRAHVOPAMP-1RZ User Guide より

第 6 章の参考文献

- [91] P. W. Anderson, *Concepts in Solids* (W. A. Benjamin, New York, 1963), p. 7. J. S. Miller, *Adv. Mater.* **14**, 1105 (2002).
- [92] *Molecular Magnetism: New Magnetic Materials*, edited by K. Itoh and M. Kinoshita (Gordon and Breach, New York, 2000).
- [93] *Carbon-Based Magnetism*, edited by T. Makarova and F. Palacio (Elsevier, Amsterdam, 2005).
- [94] K. Mukai, H. Nishiguchi, and Y. Deguchi, “Anomaly in the χ - T Curve of Galvinoxyl Radical” *J. Phys. Soc. Jpn.* **23**, 125 (1967).
- [95] K. Mukai, H. Nishiguchi, and Y. Deguchi, “Anomalous Magnetic Properties of Stable Crystalline Phenoxyl Radicals” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 40 (1969).
- [96] M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, “An Organic Radical Ferromagnet” *Chem. Lett.* **20**, 1225 (1991).
- [97] K. Takeda, K. Konishi, M. Tamura, and M. Kinoshita, “Pressure effects on intermolecular interactions of the organic ferromagnetic crystalline β -phase *p*-nitrophenyl nitronyl nitroxide” *Phys. Rev. B* **53**, 3374 (1996).
- [98] M. Mito, T. Kawae, M. Takumi, K. Nagata, M. Tamura, M. Kinoshita, and K. Takeda, “Pressure-induced ferro- to antiferromagnetic transition in a purely organic compound, β -phase *para*-nitrophenyl nitronyl nitroxide” *Phys. Rev. B* **56**, R14255 (1997).
- [99] M. Campostrini, M. Hasenbusch, A. Pelissetto, P. Rossi, and E. Vicari, “Critical exponents and equation of state of the three-dimensional Heisenberg universality class” *Phys. Rev. B* **65**, 144520 (2002).
- [100] P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner, and J. D. Thompson, “Organic Molecular Soft Ferromagnetism in a Fullerene C_{60} ” *Science* **253**, 301 (1991).

謝辞

本研究を行うに当たり、非常に多くの方から御指導、御協力、御支援を頂きましたことを、この場をお借りして、心より深く感謝致します。社会人博士課程という難しくも、やりがいのある挑戦は、途中の休学を経て約10年もの長き時間をかけ、ようやく締めくくるに至りました。

指導教員である美藤正樹教授には、学士～修士研究時代から研究に関して多くの御指導、御助言を賜りました。また社会人博士課程への挑戦の機会を与えてくださった事を深く感謝致します。

本研究に関して副査を務めて頂きました、基礎科学研究系の出口博之先生、物質工学研究系の松本要先生、電気電子工学研究系の内藤正路先生には、長い期間お世話になりました。この場をお借りして深く感謝致します。

本研究のテーマを研究されていた大阪大学の石塚守先生には、装置開発の面白さ、醍醐味を、研究を介して教えて頂きました。この研究は、私にとって有意義な出会いでした。この場をお借りして深く感謝致します。

恩師である高木精志名誉教授には、学士～修士研究時代から色々な経験をさせて頂きました。また公私ともに、温かく研究を見守って頂けたことに深く感謝致します。

また研究テーマに関して御協力頂きました、山田隼平さん（平成18年度先端機能システム工学専攻修士課程修了）、池田成輝さん（平成25年度先端機能システム工学専攻修士課程修了）、柿本泰志さん（平成27年度マテリアル工学科卒業）、柴山慶介さん（平成29年度先端機能システム工学専攻修士課程修了）、近藤広隆さん（令和元年度先端機能システム工学専攻修士課程修了）、杉原拓海さん（電気エネルギー工学コース修士課程2年生）、荒瀬太輝さん（電気エネルギー工学コース修士課程1年生）、本原拓弥さん（令和元年度総合システム工学科卒業）に、この場をお借りして深く感謝致します。

最後に、社会人博士課程への挑戦を拒む事なく後押しし、支えとなってくれた妻のひろみ、そして入江家、友田家、親戚、友人、会社の同僚、先輩方の皆に深く感謝致します。

2020年7月 入江 邦彦

公表済みの学術論文のリスト

1. ESR Spectra of a single crystal under uniaxial pressure for a typical spin-Peierls substance: MEM–[TCNQ]₂
S. Takagi, K. Irie, T. Suematsu, M. Yoshihiro, M. Mito and H. Deguchi
Polyhedron **24**, 2716-2719 (2005).
2. Development of SQUID-VCM magnetic measurement system for pressure experiment
J. Yamada, K. Irie, M. Mito, H. Deguchi and S. Takagi
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **310**, 2734-2736 (2007).
3. Ultrasonic strain effects on Bi2223 cuprate superconductors
Kunihiko Irie, Masaki Mito, Takuma Nagano, Kazuki Tsuruta, and Sho Nobukiyo
Japanese Journal of Applied Physics, **53**, 07KC05 (2014).
4. High-pressure dc magnetic measurements on a bisdiselenazoly radical ferromagnet using a vibrating-coil SQUID magnetometer
Kunihiko Irie, Keisuke Shibayama, Masaki Mito, Seishi Takagi, Mamoru Ishizuka, Kristina Lekin, and Richard T. Oakley
Physical Review B **99**, 014417/1-7 (2019)
***Selected as Editors' suggestion**
5. Hydrostatic Compression Effects on Fifth-Group Element Superconductors V, Nb, and Ta Subjected to High-Pressure Torsion
Masaki Mito, Shun Shigeoka, Hirotaka Kondo, Nozomi Noumi, Yuichiro Kitamura, Kunihiko Irie, Kazuma Nakamura, Seishi Takagi, Hiroyuki Deguchi, Takayuki Tajiri, Mamoru Ishizuka, Terukazu Nishizaki, Kaveh Edalati, and Zenji Horita
Mater. Trans. (Overview) **60**, 1472-1483 (2019).

登録済み特許のリスト

1. 「磁気特性測定方法及びシステム」

特許第 4399610 号 (2009.11.6) , 出願日 2006.9.26

美藤正樹, 入江邦彦, 山田隼平, 高木精志, 出口博之

2. “Magnetic Characteristics Measuring Method and System”

特許 No. US 7,541,805 B2 (2009.6.2) , 出願日 2007.3.20

M. Mito, K. Irie, J. Yamada, S. Takagi, H. Deguchi